GIORGIO MONTAUDO *

C.K. Ingold e la geometria del complesso attivato

C.K. Ingold, the geometry of the activated complex

Summary – This article hosts a brief speculation on the largely ignored reasons that brought Sir Christopher K. Ingold, one of the great organic chemists of the XX century, to get involved in molecular stectroscopy and to dedicate about twenty years to the determination of the molecular geometry of benzene, both at the fundamental and excited state. Ingold had been stricken by the theory of H. Eyring e J.C. Polany, which pictured the "activated complex" as a true chemical compound. Would have been possible to determine the molecular geometry of the activated complex of benzene and to calculate its enthalpy and entropy of formation? Ingold hypothesised that one could use the electronic absorption spectrum of benzene to check if one of the electronic excited states could be identified as the reaction activated complex. However, after many years of work, the geometry of benzene in the lowest excited state resulted very similar to that of the fundamental state, yielding no information on the benzene reaction coordinate. The effort did not pay, was not useful to the original purpose. Ingold had imagined a clever methodology in order to determine the geometry of the electronic exited states, but when it became clear that there was no way to get the right answer by that route, the whole project lost importance. Today very few authors quote the work of Ingold on the molecular geometry of benzene, though being one of the top achievements in early molecular spectrometry. Nobody asks why Ingold has spent so much time on this project. He was a victim of the mite that theoretical physics was going to solve the problems of chemistry, including the one of chemical reactivity.

Key Words: UV Electronic Spectra, Activated Complex Theory.

Introduzione

Sir Christopher K. Ingold (1893-1970) [4], uno dei grandi della chimica organica del XX secolo, fu un chimico classico che visse in modo traumatico la transizione verso la chimica quantistica. Nonostante le tante notizie su di lui [1] ed i

* Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania. Viale Doria 6, 95125 Catania. E-mail: gmontaudo@dipchi.unict.it; http://www.ictmp.ct.cnr.it/gmontaudo/index.jsp

numerosi allievi che lo hanno ricordato, c'è ancora qualcosa da raccontare, c'è una storia che merita qualche riflessione.

Devo confessare che questo mio scritto non è tanto il frutto di pazienti ricerche storiche sul personaggio. Piuttosto, è il mio punto di vista personale, basato su alcuni anni di discontinua ma intensa frequentazione con C.K. Ingold.

Quando lo incontrai (1959) era già avanti negli anni e da tempo era scienziato di gran fama. La caratteristica del personaggio era l'estrema disponibilità ad aiutare tutti coloro che a lui ricorrevano.

Se ne inquietavano le molte persone di rango che lavoravano o avevano rapporti con lui, e brontolava anche sua moglie, che gli faceva da segretaria allo University College. Lui, imperturbabile, continuava invece a sprecare il suo tempo con l'ultimo venuto!

Ero a quel tempo assistente di R.C. Passerini, che proveniva dalla vivace scuola di chimica organica che A. Mangini aveva fondato a Bologna nel dopoguerra. Passerini aveva lavorato per un paio d'anni con Ingold presso l'University College di Londra, e dopo la sua nomina a Catania, aveva invitato Ingold tanto spesso da riuscire ad interessarlo ad alcune nostre ricerche.

Ingold veniva una settimana all'anno a Catania, e nel tempo libero veniva affidato a me per portarlo in giro. Parlavamo continuamente di chimica, mi insegnava volentieri.

Oltre che dotato di grande umanità, era coltissimo e da lui appresi molto. Ricordo tutto delle nostre conversazioni, il suo insistere sul rasoio di Ockham come criterio base nella ricerca. Mi sorprendeva la sua dettagliata conoscenza della chimica e della fisica, e quando la mia ammirazione era al colmo, lui celiava dicendo che aveva avuto molto tempo per imparare.

Ingold era famoso come innovatore della sua disciplina, ed io mi sorpresi nel costatare come un chimico organico come lui si occupasse tanto di chimica fisica e di spettroscopia in particolare.

Visto che aveva avuto la pazienza di seguirmi nelle mie ricerche, andai più volte a Londra a trovarlo allo University College per discutere le mie piccole ricerche.

Al College, fedele al suo carattere generoso, mi trattava affettuosamente e mi presentò numerosi spettroscopisti e chimici teorici. Mi fece vedere il suo microdensitometro, quello che aveva usato per leggere le lastre fotografiche degli spettri. Mai mi mostrò i laboratori di chimica organica.

Insisteva molto sulla rivoluzione che era in atto in chimica organica che, a sentir lui, da disciplina empirica come si era sviluppata nel XIX secolo, si era trasformata in scienza quantitativa e formalizzata con l'aiuto della fisica e della teoria quantomeccanica.

Uno dei meriti di Ingold fu certamente quello di aver propugnato l'innovazione, favorendo il passaggio dalla chimica classica a quella quantistica. Tuttavia, quell'entusiasmo per la meccanica quantistica finì col tradirlo.

Inizialmente, non seppi cogliere la contraddizione contenuta nel suo atteggia-

mento. Egli aveva colto i traguardi più lusinghieri mediante la chimica classica, ed aveva creduto di poter andare ancora oltre per mezzo della nuova quantomeccanica, ma alla fine della carriera si era accorto di aver fallito l'ultimo traguardo.

Quando lo incontrai l'ultima volta, verso la fine del 1965, Ingold sapeva di aver sbagliato in quel lontano 1930, quando, affascinato dalle teorie quantomeccaniche sullo stato di transizione, aveva lasciato il cammino così brillantemente percorso per buttarsi in una scommessa dall'esito incerto.

Discussione

Delle scoperte di Ingold, sono pieni i libri di testo. Egli è forse il più importante esponente della scuola inglese che, fin dagli inizi del XX secolo contribuì ad elaborare la teoria elettronica della valenza e della reattività chimica, definendo gli effetti induttivi e mesomeri in chimica organica.

Risale all'incirca al 1925 la sua classificazione [3] delle reazioni nucleofile ed elettrofile (termini da lui coniati), mentre stava studiando l'inversione di Walden [7].

Quest'ultima era un gran mistero della stereochimica organica, e costituiva una seria anomalia che gettava fieri dubbi circa la teoria chimica di quel tempo. Scoperta da Walden nel 1893 [7], la reazione permette di passare, mediante una reazione di semplice sostituzione, da un composto otticamente attivo R o S, a composti che sono suoi antipodi ottici. Nonostante che la teoria di Van't Hoff e le Bel avesse mostrato come l'attività ottica sia legata al carbonio tetraedrico, nessuno per circa 30 anni era riuscito a risolvere questa anomalia e spiegare come avviene l'inversione di Walden.

Ingold ipotizzò per questo tipo di reazioni, un attacco nucleofilo al centro di reazione con formazione di uno "stato di transizione", che consiste in un atomo di carbonio planare "pentalegato". L'ipotesi venne brillantemente supportata con studi cinetici ed un nuovo modo di studiare i meccanismi di reazione ebbe origine da allora.

Ingold non tardò a produrre tutta una sistematica delle reazioni elettrofile e nucleofile, introducendo i metodi cinetici nello studio quantitativo dei meccanismi di reazione in chimica [4].

Negli anni trenta Ingold divenne famoso, e dalla sua cattedra allo University College dominava la scena internazionale. I chimici organici guardavano a lui come al grande innovatore, che usando i metodi cinetici di Arrhenius e di Ostwald era riuscito a mettere la chimica organica sulla strada maestra della scienza quantitativa.

Ingold aveva inoltre coniato il termine "mesomeria" nel 1925 [4]. La sua idea era stata di andare oltre il semplice concetto di tautomeria (dovuta alla migrazione di atomi all'interno di una molecola e responsabile dell'esistenza di due composti chimici aventi la stessa formula ma diversi, seppur in equilibrio fra loro).

Il concetto di mesomeria era diretto a spiegare un fenomeno diverso, stabilendo che il veloce scambio fra semplici e doppi legami in una molecola insatura

(per esempio il benzene), porta ad una nuova specie chimica con proprietà intermedie. Naturalmente si trattava di un concetto empirico, basato sulla teoria elettronica della valenza classica.

Ma ecco arrivare, in quegli stessi anni, la rivoluzione quantistica, che riesce a razionalizzare il concetto di legame chimico, introducendo lo scambio elettronico internucleare ed il computo dell'energia di legame. Pauling [5, 6] elaborò la teoria dell'ibridizzazione degli orbitali del carbonio, e poi la teoria quantistica della risonanza fra due forme limite.

Il successo della meccanica quantistica diede una solida base fisica alle intuizioni della chimica classica, che aveva elaborato la prima teoria elettronica della valenza. Da quel momento, non si potè più parlare di "mesomeria", bensì di "risonanza". Pauling era riuscito a quantificare il fenomeno descritto da Ingold e spiegarlo in termini di risonanza quantomeccanica e di ordine di legame.

Questi fatti colpirono molto Ingold. Incassò il colpo, che gli portava via una scoperta di gran respiro, e concluse che avrebbe fatto meglio a studiare la meccanica quantistica invece di insistere con la chimica classica.

Proprio in quegli anni la funzione d'onda di Schroedinger fu applicata alla descrizione delle reazioni chimiche ed al computo dell'energia degli stati coinvolti nella della coordinata di reazione. Nacque così la teoria quantistica del complesso attivato. (Eyring e Polany [2]).

Questi risultati indussero i fisici a teoretizzare che bastava risolvere l'equazione d'onda per sistemi sempre più complessi, per ottenere la soluzione esatta dell'andamento delle reazioni chimiche. Si trattava soltanto di pazientare un poco con i metodi di calcolo, e di raccogliere dati quantitativi sufficienti.

Questi discorsi, e le prospettive di ricerca associate, ovviamente mettevano in crisi i chimici classici.

Quale progetto di ricerca sarebbe stato degno dei tempi nuovi? Non si poteva continuare pedissequamente ad accumulare dati empirici basandosi sui vecchi schemi!

Ingold era dotato di una straordinaria capacità di formulare ipotesi audacissime per interpretare i fatti sperimentali. La sua audacia era guidata da un'intuizione finissima e da un rigore analitico estremo, che egli usava per ricondurre i termini di un esperimento all'essenziale. Aveva formulato le sue teorie empiricamente, senza l'ausilio di quel bagaglio fisico-matematico che stava ora alla base dell'interpretazione dei fenomeni chimici in termini di meccanica quantistica. Fu affascinato dal constatare che il concetto di stato di transizione era stato trasformato da Eyring in un "complesso attivato", in un vero composto chimico avente una sua entalpia ed entropia di formazione.

Sarebbe stato possibile determinare la geometria molecolare del complesso attivato e calcolare la sua energia? Ci voleva un'idea ardita, all'altezza dei tempi!

Egli ipotizzò allora che si potessero usare gli spettri elettronici delle molecole poliatomiche, sperando che uno degli stati elettronicamente eccitati si identificasse con lo stato reazionale.

In effetti, gli studi spettroscopici su molecole come l'acetilene e la formaldeide, avevano dimostrato che allo stato eccitato queste molecole hanno una geometria diversa da quella che assumono allo stato fondamentale. L'acetilene perde la sua linearità e diviene simile all'etilene, mentre la formaldeide diviene addirittura non planare [4].

Tuttavia, niente era noto sulla molecola chiave, il benzene, che gioca un ruolo fondamentale in chimica organica. Impostare il problema della reattività aromatica in termini quantitativi, una volta identificata la geometria e determinata l'energia associata allo stato reazionale del benzene, questo appariva ad Ingold come un programma di ricerca attraente.

Così Ingold, da chimico organico classico, si trasformò in spettroscopista. A partire dal 1930 egli si circondò di teorici e spettroscopisti, che invasero buona parte del dipartimento chimico dello University College. Naturalmente aveva sempre l'ottimo suo collaboratore E.D. Hughes, che si preoccupava di mandare avanti il laboratorio di chimica organica ed il progetto di ricerca sui meccanismi delle reazioni nucleofile ed elettrofile. Nessuno a quel tempo si accorse del drastico cambiamento avvenuto negli interessi scientifici di Ingold, e neanche in seguito i suoi storici ne fanno gran cenno.

Ciò avvenne perché Ingold fu capace di dirigere il suo vecchio programma di ricerca mediante i molti suoi studenti, e perché Hughes gli fu così devoto da non dissociarsi mai dalla collaborazione col maestro. Tuttavia, alla morte di Ingold, allineate negli scaffali dietro la sua scrivania, giacevano almeno 50 metri di Tesi di PhD che rimasero non pubblicate. Uno spreco di talento e di informazioni preziose, un prezzo enorme che Ingold pagò per aver voluto dedicare il suo tempo a sviluppare il nuovo progetto.

Cominciò a studiare spettroscopia ed a lavorare sullo spettro infrarosso del benzene per ricavare la geometria di questo composto allo stato fondamentale. Era un compito immane: nessuno aveva ricavato la geometria di una molecola poliatomica contenente 12 atomi.

Dovette ricorrere alle sostituzioni isotopiche con deuterio per districarsi fra le bande di combinazione e le armoniche di vario ordine, ed ottenere le informazioni sulle costanti di forza necessarie ai calcoli sulla geometria molecolare del benzene. Altissime colonne di distillazione per la preparazione dell'acqua pesante sorsero dalle fondamenta del College, spingendosi fino al soffitto dei piani più alti.

Una schiera di nuovi specialisti (David Craig, Thomas Dunn, Edward Teller, fra gli altri) si affiancò ai chimici che lavoravano con Ingold. Anche Kohlrausch, il famoso esperto di infrarosso e di Raman a Vienna, entrò in stretta relazione con Ingold.

Finalmente nel 1936, una serie di dettagliatissimi articoli descriveva la geometria del benzene allo stato fondamentale [4]. Il risultato era di per sé importante: nessuna altra tecnica aveva fino ad allora fornito informazioni strutturali così precise sul benzene allo stato di vapore.

Ingold aveva profuso le sue forze in quest'avventura, ed aveva anche dimostrato di cosa era capace, ma la sua fatica era appena all'inizio. Ora che conosceva la geometria molecolare del benzene allo stato fondamentale, doveva attaccare il grandioso problema di interpretare in dettaglio la struttura fine vibrazionale degli spettri elettronici e, per differenza con quella dello stato fondamentale, dedurre la geometria degli stati elettronicamente eccitati.

Come prevedibile, il nuovo studio prese 10 anni tondi, e nel 1946 un'altra serie di articoli [4] venne a descrivere la geometria del benzene nel primo stato eccitato, quello a più bassa energia. Era stato un lavoro immane per Ingold, che non era certo uno specialista, e ne aveva assorbito tutte le energie intellettuali, allontanandolo dal suo iniziale lavoro di chimica organica e dallo studio dei meccanismi delle reazioni chimiche. Da quel gigante che era, aveva continuato a seguire quegli studi, ma non dimostrò più la creatività di cui aveva dato prova in precedenza. Si aspettava molto dal suo studio spettroscopico. Sfortunatamente però, la geometria del benzene allo stato eccitato si rivelò molto simile a quella dello stato fondamentale. Tutto quel lavoro non risultò utile per lo scopo per cui era stato concepito.

Ingold aveva sperato che il più basso stato elettronicamente eccitato coincidesse con lo stato di transizione, permettendo così di determinare la geometria del complesso attivato, ed aveva ideato una metodologia complessa, ma esemplare, per fare questa misura.

Quando fu chiaro che le cose non stavano così, che non c'era modo di arrivare alla geometria del complesso attivato per quella via, tutto il progetto perse di importanza.

Pochi citano oggi il lavoro sulla geometria del benzene, che pure è fra i più importanti della spettroscopia molecolare, e nessuno si chiede come mai Ingold gli abbia dedicato tanto tempo.

Ingold fu vittima del mito che la quantomeccanica fosse ad un passo dal risolvere i problemi della chimica, incluso quello della reattività chimica. Ma la posta in gioco valeva bene il rischio, ed Ingold trovava ancora la forza di sorridere quando mi raccontò questa storia.

Riassunto – Viene presentata una breve riflessione sul perché, largamente ignorato, Sir Christopher K. Ingold [1], uno dei grandi della chimica del XX secolo, si sia interessato di spettroscopia molecolare a tal punto da dedicare circa 20 anni alla determinazione della geometria molecolare del benzene (e di alcuni suoi derivati) sia allo stato fondamentale che allo stato eccitato. La risposta che qui viene data è che Ingold fu affascinato dal costatare che il concetto di stato di transizione era stato trasformato da H. Eyring e J.C. Polany [2] in un "complesso attivato", in un vero composto chimico avente una sua entalpia ed entropia di formazione. Sarebbe stato possibile determinare la geometria molecolare del complesso attivato e calcolare la sua energia? Ingold ipotizzò allora che si potessero usare gli spettri elettronici delle molecole poliatomiche, sperando che uno degli stati elettronicamente eccitati si identificasse con lo stato reazionale. Tuttavia, la geometria del benzene allo stato eccitato si

rivelò molto simile a quella dello stato fondamentale. Tutto quel lavoro non risultò utile per lo scopo per il quale era stato concepito. Ingold aveva sperato che il più basso stato elettronicamente eccitato coincidesse con lo stato di transizione, permettendo così di determinare la geometria del complesso attivato, ed aveva ideato una metodologia complessa, ma esemplare, per fare questa misura. Quando fu chiaro che non c'era modo di arrivare alla geometria del complesso attivato per quella via, tutto il progetto perse di importanza. Pochi citano oggi il lavoro sulla geometria molecolare del benzene, che pure è fra i più importanti della spettroscopia molecolare, e nessuno si chiede come mai Ingold gli abbia dedicato tanto tempo. Ingold fu una vittima illustre del mito, tipico degli anni '30-'60 che la fisica teorica fosse ad un passo dal risolvere i problemi della chimica, incluso quello della reattività chimica.

BIBLIOGRAFIA

[1] Campbell W.A. 1971. Contemporary British Scientists Taylor & Francis, London, UK.
[2] Carrington T., J.C. Polany, R.J. Wolf, 1982. Probing the transition state in Reactive Collisions. In Physics of Electronic and Atomic Collisions, (S. Dats, ed.) North Holland, Amsterdam.
[3] Hughes E.D., C.K. Ingold, 1935. Mechanism of Substitution at a Saturated Carbon Atom. Part IV. A discussion of Constitutional and Solvent Effects on the Mechanism, Kinetics, Velocity, and Orientation of Substitution. Journal Chemical Society, 244.
[4] Ingold C.K., 1953. Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, USA.
[5] Pauling L., E.B. Wilson, 1935. Introduction to Quantum Mechanics and its Applications to Chemistry, MsGraw-Hill, New York, USA.
[6] Pauling L., 1939. Nature of the Chemical Bond Cornell University Press, Ithaca, USA.
[7] Walden P., 1893. Uber die vermeintliche optische Activitat der Chlorfumarsaure und uber optisch active Hologenbernstreinsaure. Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft, 26, 210.