

ANDREAS KARACHALIOS (\*)

## **Giovanni Battista Bonino e il problema della costituzione dei nuclei aromatici (\*\*)**

### **Giovanni Battista Bonino and the problem of the constitution of aromatic compounds.**

**Summary** - G.B. Bonino (1899-1985) 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 for chemistry. Bonino began research in 1929 on Raman spectroscopy with the main objective of studying the constitution of organic compounds. From his work during the thirties, 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 required more than the valence bond method, he showed how, using quantum mechanical considerations and group theory, it was possible to extend the coordination method to organic compounds.

### *1. Introduzione*

Il problema della costituzione dei nuclei aromatici fu uno dei problemi fondamentali aperti della chimica organica classica ed occupa un posto centrale e particolare nella sua storia.

La chimica organica classica, come è noto, si basa sul concetto fondamentale della tetravalenza dell'atomo di carbonio. Sia nella molecola del benzolo, capostipite della classe dei composti aromatici, che dei nuclei aromatici eteroci-

(\*) AG Geschichte der exakten Wissenschaften, Fachbereich 17-Mathematik, Universität Mainz, D-55099 Mainz.

(\*\*) Relazione presentata al VII Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (L'Aquila, 8-11 ottobre 1997).

clici pentaatomici (pirrolo, tiofene e furano), gli atomi di carbonio nei rispettivi nuclei non possono raggiungere la tetravalenza senza incontrare delle difficoltà. Queste difficoltà emergono dal modo in cui sarà impegnata la quarta valenza, dato che da questa sistemazione consegue il comportamento chimico e chimico-fisico della molecola.

Teorici e sperimentatori del calibro di Kekulé, Körner, Baeyer, Thiele, Ciamician, ecc. tentarono sulla base di ragionamenti chimici, di rispondere a questo problema.<sup>1</sup> I loro contributi e le loro riflessioni a volte si concludevano con un certo senso di rassegnazione. Infatti il 5 novembre 1904 Giacomo Ciamician concludeva il suo discorso «Sullo sviluppo della chimica del pirrolo negli ultimi 25 anni», che fu tenuto a Berlino per invito della Società chimica tedesca, dicendo: «Eppure ognuno di Voi sentirà, che non è stato fatto tutto e che ciò che manca ancora è proprio la cosa principale: Manca purtroppo proprio il *legame concettuale*. Questo legame è difficile però da trovare».<sup>2</sup> Ma in alcuni passi più avanti di questo discorso faceva un'altra osservazione di grande lungimiranza. «Emergono dappertutto attualmente idee sulla teoria della valenza sia in campo anorganico che organico; Werner, Abegg, Nef, Marckwald, Thiele, Vorländer, Pfeiffer ecc. hanno dato nuovi impulsi, i quali scuotono la rigidità del vecchio concetto e permettono la previsione della prossima formulazione di una vera teoria fondata su un livello fisico».<sup>3</sup>

Durante gli anni trenta in un contesto storico, politico e culturale completamente diverso, un altro chimico italiano il genovese Giovanni Battista Bonino, pure lui professore all'università di Bologna, rifletteva in due diverse occasioni su quel «*legame concettuale*» invocato da Ciamician.

La prima occasione fu l'undicesimo congresso internazionale di chimica pura e applicata tenuto a Madrid dal 5 all'11 aprile 1934. Bonino concludeva la

<sup>1</sup> Per il loro contributo il lettore può consultare i seguenti studi storici. LEONELLO PAOLONI, *La struttura molecolare del benzene: origine stereochimica delle formule sbagliate*, in *Atti del III Convegno Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica*, a cura di F. ABBRI e F. CRISPINI, Edizioni Brenner, Cosenza 1991, pp. 225-255. G. MACCAGNANI, *Chimica degli Eterociclici (1870-1950)*, in *1737-1987 dalla Cattedra di J.B. Beccari ai Dipartimenti, 250 anni di Chimica* a cura di ALBERTO BRECCIA FRATADOCCHI e ALBERTO PASQUINELLI, Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna classe di Scienze Fisiche, Bologna, 1990, pp. 79-96.

<sup>2</sup> G. CIAMICIAN, *Ueber die Entwicklung der Chemie des Pyrrols im letzten Vierteljahrhundert*, «Ber. deut. chem. Gesell.», 37 (1904) 4200-4255, p. 4252. «Doch ein jeder von Ihnen wird es fühlen, dass hiermit nicht alles gethan ist und das, was noch fehlt, gerade die Hauptsache ist»: «Fehlt leider nur das *geistige Band*». Dieses Band ist aber schwer zu finden». (Corsivi nostri).

<sup>3</sup> Rif. 2, pp. 4252-4253. «Es spukt überall gegenwärtig in der Valenzlehre, auf anorganischem wie auf organischem Gebiet; Werner, Abegg, Nef, Marckwald, Thiele, Vorländer, Pfeiffer u. a. haben neue Anregungen gegeben, welche die Starrheit des alten Begriffes erschüttert und das baldige Auftreten einer physikalisch begründeten, wahren Theorie voraussehen lassen».

sua conferenza sull'argomento della costituzione dei nuclei aromatici<sup>4</sup> dicendo: «I chimici organici hanno creduto per molti anni che questo *sottile e potente filo spirituale*<sup>5</sup> che dà vita ai loro schemi dovesse trovarsi esclusivamente nella visione fisica dei loro problemi. È vero che nella fisica moderna molti concetti dei chimici hanno trovato un appoggio ed una analogia. Ma se analizziamo con acuto spirito d'indagine i risultati di questi primi anni di meccanica quantistica chimica dobbiamo convincerci che i successi più vicini allo spirito chimico non sono sorti dalla risoluzione fisica e dinamica e geometrica.

Una domanda nuova, e per alcuno strana, si affaccia oggi alla nostra mente e cioè ci chiediamo se quel «*Geistige Band*» intuito ed invocato dal grande Ciamician non debba emergere dalla logica pura, dalla sostanza di concetti più che altro geometrici.

Il genio latino di Jean Cabannes ci ha sottolineato recentemente in una forma suggestiva il prevalente gioco del *concetto di simmetria* nelle proprietà meccaniche delle molecole organiche».<sup>6</sup>

La seconda occasione fu a Berlino in Germania. Bonino invitato dalla società chimica tedesca saliva sullo stesso podio, come Ciamician 34 anni fa, con una relazione sul tema «Chimica organica e simmetria».<sup>7</sup>

Bonino all'inizio della sua relazione, dopo aver citato la suddetta frase di Ciamician sul «legame concettuale», aggiungeva: «In quegli anni comincì la sua carriera in Italia un giovane chimico Mario Betti, il quale più tardi, con i suoi splendidi lavori sul campo della polarimetria chimica, ha fornito la prova che questo filo concettuale può essere trovato tramite un *approfondimento del concetto di simmetria*, contro l'usuale rappresentazione meccanica delle molecole organiche».<sup>8</sup>

In questo lavoro abbiamo l'intenzione di seguire nei suoi tratti caratteristici lo sviluppo storico di questo «sottile e potente legame concettuale», il quale è strettamente legato al pensiero ed alla personalità poliedrica di Bonino che contribuisce con la sua attività scientifica, durante gli anni trenta, nel campo della chimica aromatica, alla nascita in Italia della *Chimica Quantistica* come una disciplina autonoma entro l'ambito della moderna chimica teorica.<sup>9</sup>

<sup>4</sup> G.B. BONINO, *Lo spettro Raman dei nuclei aromatici e nuove idee sulla loro costituzione*, «IX Congresso internacional de Química Pura y Aplicada» Madrid, 5-11 Abril 1934, tomo IV, gruppo III, secciones A y B, pp. 5-96.

<sup>5</sup> Noi abbiamo preferito tradurre in italiano il termine «*Geistige Band*» utilizzato da Ciamician con «legame concettuale». (Corsivi nostri).

<sup>6</sup> Rif. 4, pp. 89-90.

<sup>7</sup> G.B. BONINO, *Organische Chemie und Symmetrie*, «Ber. deut. chem. Gesell.», 71 (1939) 129-157.

<sup>8</sup> Rif. 7, p. 156. (Corsivi nostri).

<sup>9</sup> A nostro parere l'articolo di Bonino sul benzolo apparso sulla Gazzetta Chimica Italiana nell'anno 1935 segna l'inizio della chimica quantistica in Italia: G.B. BONINO, *Sulla costituzione molecolare del Benzolo*, «Gazz. Chim. Ital.», 65 (1935) 371-423.

## 2. Dalla spettroscopia ultrarossa a quella Raman

Giovanni Battista Bonino nacque il 3 maggio 1899 a Genova. Si è immatricolato nell'anno accademico 1916/17 per il corso di laurea in Chimica presso l'Università della sua città natale, dove si è laureato il 18 luglio 1920 con una tesi sulle metalloproteine.<sup>10</sup> Subito dopo la laurea trovò impiego a Genova come chimico nell'industria, e nei ritagli di tempo, avendo a disposizione un attrezzato laboratorio, cominciò a lavorare attorno a qualche argomento di chimica pura. Nel 1921 incontrò a Genova il chimico organico Mario Betti noto per le sue ricerche sui rapporti fra costituzione chimica e potere rotatorio. Il 9 gennaio 1943, commemorando nell'aula Magna dell'Università di Bologna il suo Maestro, rievocò l'incontro con lui:

«Incontrai a Genova il Betti nel 1921 in piena attività di lavoro. (...) La fama del Betti, da poco trasferito a Genova, mi spinse a visitare l'illustre Scienziato per chiedergli il parere su un mio modo di interpretare alcuni fatti trovati sperimentalmente. Egli mi accolse con la distinta cortesia che gli era propria, se pur con quella pacata severità che metteva subito l'interlocutore nelle condizioni di non potersi prendere eccessiva confidenza. Mi tenne però un paio d'ore a discorrere, sentì le questioni che gli sottoponevo con foga giovanile e con entusiasmo di neofita, non si sbilanciò eccessivamente nel rispondermi pur incoraggiandomi nettamente a continuare quelle ricerche.

Quindici giorni dopo il Betti mi mandava inaspettatamente a chiamare e mi proponeva di andare con Lui promettendomi un posto di Assistente, appena fosse libero, ed offrendomi per il momento il posto di Tecnico presso il suo Istituto di chimica farmaceutica con lo stipendio, non lauto, di circa 300 lire al mese.

Si era nel 1921, proprio nel periodo acuto dell'aumento di tutti i prezzi: io nell'industria dove lavoravo godevo di una misurata agiatezza e potevo concedermi anche di quando in quando qualche periodo di riposo e di cura in località adatte per rimettere in sesto la mia salute scossa in modo pregiudizievole nel tempo passato in guerra al fronte. La prospettiva di abbandonare la sicura e ben retribuita posizione industriale per avventurarmi nella difficile ed infida carriera universitaria era tutt'altro che rosea. Ciò non di meno più che il calcolo potè in me, in una con la passione per la Scienza, la forza suggestiva, se pure fredda, di Colui che mi proponeva. Incominciò così la collaborazione con il nuovo Maestro».<sup>11</sup>

<sup>10</sup> Per quando riguarda la figura umana e scientifica di Bonino rimandiamo il lettore al ricordo del suo amico fraterno e collega Prof. G. SEMERANO, *La vita e l'opera di Giovanni Battista Bonino, in 1737-1987 dalla Cattedra di J.B. Beccari ai Dipartimenti, 250 anni di Chimica* a cura di ALBERTO BRECCIA FRATADOCCHI e ALBERTO PASQUINELLI, Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna classe di Scienze Fisiche, Bologna, 1990, pp. 27-43.

<sup>11</sup> G.B. BONINO, *Mario Betti, Commemorazione letta nell'Aula Magna della Università di Bologna il giorno 9 Gennaio 1943-XXI, CDB*. Adotteremo questa abbreviazione per indicare tutti i testi, carte e documenti personali di Bonino non catalogati che sono conservati dal suo

Dall'Istituto chimico farmaceutico della R. Università di Genova Bonino, cominciò la sua attività di ricerca a partire dal 1923, con una lunga serie di pubblicazioni, con il titolo generale «Studi di spettrochimica nell'ultravioletto», apparse nella Gazzetta Chimica Italiana, segnando così l'inizio in Italia di questa branca della spettroscopia vibrazionale.<sup>12</sup> Già nella sua prima nota preliminare sulla spettroscopia ultravioletta,<sup>13</sup> Bonino riconobbe l'importanza fondamentale degli studi spettroscopici per l'analisi dei rapporti tra proprietà fisiche e costituzione chimica.

Quello che contraddistingue, a nostro parere, i suddetti lavori di Bonino è il loro carattere interdisciplinare, il quale consiste nel collegare i concetti della fisica con quelli della chimica. Ciò emerge soprattutto dal modo in cui Bonino affronta la problematica relativa allo studio dei rapporti tra proprietà fisiche e costituzione chimica dei vari composti organici sia a livello teorico che sperimentale. All'inizio del suo primo lavoro, riflettendo appunto sulle ricerche svolte dai suoi predecessori, osservava che: «Dette ricerche, collegate allo studio di tutte le altre proprietà ottiche, costituiscono un tentativo volto a riconoscere il modo di essere della molecola organica sia di per se stessa, sia in rapporto col l'ambiente nel quale si trova; per il qual scopo *non sempre sono sufficienti i metodi d'indagine della chimica organica sintetica ed analitica.*

Mi sembra che le ricerche rivolte al detto scopo possano costituire quindi uno specialissimo mezzo di indagine per la chimica organica, dal quale essa possa attendere nuovi sviluppi.

Ma l'importanza che possono assumere le ricerche svolte in questo speciale campo è di gran lunga superiore sotto *il punto di vista fisico chimico cioè sotto il punto di vista della teoria*».<sup>14</sup>

Bonino dunque si dedica allo studio dei rapporti tra proprietà fisiche e costituzione chimica per ricavare informazioni sulla struttura degli edifici molecolari, pur essendo cosciente dei limiti dei metodi d'indagine stessi a disposizione fino a quel momento della chimica organica classica. Questi metodi, come è noto, si basavano sul principio della demolizione e ricomposizione per sintesi delle molecole.

Ai tempi di allora le ricerche già svolte dai vari ricercatori nel campo della spettroscopia ultravioletta di interesse per il chimico, erano state rivolte «a stabilire dei rapporti tra la costituzione chimica e la posizione dei massimi di assor-

allievo Prof. Alessandro Bertoluzza presso il Dipartimento di Biochimica «G. Moruzzi» dell'Università degli studi di Bologna, Via Belmeloro 8/2, 40126 Bologna.

<sup>12</sup> P. MIRONE, G.B. Bonino e gli inizi della spettroscopia vibrazionale in Italia, in Rif. 10, pp. 53-60.

<sup>13</sup> G.B. BONINO, Studi di spettrochimica nell'ultravioletto (I nota preliminare), «Gazz. chim. ital.», 53 (1923) 555-575. Oggi è in uso il termine «infrarosso» anziché «ultravioletto». Noi per ragioni storiche adopereremo la vecchia terminologia.

<sup>14</sup> Rif. 13, p. 555. (Corsi nostri).

bimento per ciascuna banda. Ma non v'è negli stessi nessun accenno a considerare la forma delle bande di assorbimento, a determinare le relative costanti, a porre dei confronti non solo tra la struttura chimica e la posizione dei massimi di assorbimento, ma tra le proprietà chimiche ed i valori delle speciali funzioni di quei massimi riferite alla molecola grammo del corpo assorbente, cioè i coefficienti molecolari di assorbimento».<sup>15</sup>

Questo indirizzo quantitativo era già stato segnalato da Victor Henri ai chimici con una serie di lavori interrotti dal sopravvenire della prima guerra mondiale.<sup>16</sup> In questa direzione iniziò le sue ricerche Bonino nel 1921 ed una buona parte dei suoi lavori svolti dal 1923 al 1926 fu dedicata alla misura quantitativa dei coefficienti molecolari di assorbimento dei liquidi, riuscendo appunto a stabilire una relazione di carattere semiempirico tra struttura molecolare ed assorbimento ultrarosso.

Il contributo di Bonino consiste quindi nell'ulteriore parametrizzazione dei rapporti qualitativi tra struttura chimica e bande di assorbimento, iniziata già da Henri, spostando fortemente il carattere interdisciplinare dei lavori dei suoi predecessori dall'aspetto qualitativo a quello quantitativo. Tali aspetti sono stati affrontati da Bonino sia dal punto di vista sperimentale<sup>17</sup> che teorico.

Dalla trattazione teorica e schematica di questi problemi, basata sull'allora nuova teoria quantistica di Bohr-Sommerfeld, emerge dai lavori di Bonino<sup>18</sup> degli anni venti, un altro aspetto di carattere interdisciplinare. Questo aspetto riguarda il modo in cui si stabilisce una correlazione tra l'immagine fisica e chimica delle molecole nello studio degli spettri ultrarossi. Su questo rapporto Bonino si è espresso esplicitamente in una conferenza tenuta nell'Istituto Superiore di Sanità a Roma il 29 dicembre 1954.

In questa occasione, rievocando lo sviluppo delle ricerche spettrometriche ultrarosse del periodo pionieristico, osservava: «Si sa che lo spettro ultrarosso ci presenta la molecola, ed in particolare l'architettura della molecola chimica organica, come una realtà fisica. La formula di struttura degli organici non aveva questa pretesa. *La formula di struttura della chimica organica* si serviva di *analogie geometriche* per registrare in modo sintetico delle proprietà chimiche. Lo spettro ultrarosso viceversa presenta la molecola come una struttura meccanica,

<sup>15</sup> Rif. 13, p. 560.

<sup>16</sup> Rif. 13, p. 561.

<sup>17</sup> G.B. BONINO, *Influenza dell'apertura delle fessure spettrometriche sulla forma delle curve di assorbimento misurate nell'infrarosso*, «Gazz. chim. ital.», 53 (1923) 591-598.

<sup>18</sup> Per un elenco delle pubblicazioni di Bonino si veda: *La spettroscopia Raman (e U.R.) a Bologna, presso l'Istituto Chimico «G. Ciamician»*. Profilo storico dalle origini, con particolare riguardo all'attività svolta nel periodo 1970-1976, a cura di GIOVANNI BATTISTA BONINO, GIOVANNI SEMERANO, ALESSANDRO BERTULOZZA, Istituto di Chimica Generale «G. Ciamician», Bologna, 1976.

ce ne dà la realtà fisica attraverso le oscillazioni proprie che l'insieme degli atomi legati possono realizzare.

Studiare lo *spettro ultrarosso* di una sostanza significa quindi *porre delle analogie tra la realtà fisica delle molecole e la realtà chimica delle stesse*. È chiaro che queste analogie ci portano a stabilire delle *relazioni di concomitanza*, che noi spesso interpretiamo come *relazioni di causa ed effetto*, tra il *dinamismo fisico della molecola* ed il suo *comportamento chimico*.

L'insieme delle oscillazioni proprie di una molecola poliatomica costituisce un complesso di dati che caratterizzano la molecola». <sup>19</sup>

Le relazioni che si stabiliscono tra la «*realtà fisica*» e la «*realtà chimica*» delle molecole si basano dunque sul concetto dell'analogia. In questo modo si instaura una correlazione tra il modello molecolare dinamico dei fisici e quello statico dei chimici.

Il concetto dunque di analogia negli studi spettroscopici di indirizzo chimico assunse un significato nuovo. Mentre ai chimici organici classici permetteva di stabilire rapporti di somiglianza tra i vari membri di una classe di composti, agli spettroscopisti permetteva di stabilire rapporti di correlazione tra due modelli diversi.

Bisogna notare che le ricerche di Bonino degli anni venti dedicate alla spettroscopia di assorbimento nell'ultrarosso, non sempre trovavano nell'ambiente chimico italiano dell'epoca, ancora troppo ancorato ad una visione tradizionale e classica, quell'accoglienza e comprensione che hanno avuto nei decenni successivi.

Ciamician, che da giovane era stato anche distinto spettroscopista, aveva già nettamente intuito l'importanza della spettroscopia nell'interpretazione razionale a livello molecolare dei fenomeni chimici. Fu proprio lui ad attirare l'attenzione dell'ambiente chimico bolognese sui progressi della nuova disciplina in campo internazionale. <sup>20</sup> Ciamician morì nel 1922 purtroppo proprio alcuni anni prima della nascita della meccanica quantistica senza poter assistere quindi alla diffusione di un nuovo modo di pensare nella chimica teorica.

Ma fu soprattutto Betti, chimico organico, chiamato a succedere a Ciamician nel 1923, a volere di propria iniziativa che fosse costituita presso l'Università di Bologna una delle prime cattedre di Chimica Fisica a quel tempo bandite in Italia. <sup>21</sup> La cattedra bolognese fu occupata dal 1927 da Bonino, che proprio dal 1929 stava mutando indirizzo di ricerca passando dal campo della spettroscopia dell'ultrarosso a quello di Raman. <sup>22</sup> A questo punto sorge spontaneamente la domanda: Come mai questo mutamento?

<sup>19</sup> G.B. BONINO, *Lo spettro ultra-rosso nell'indirizzo moderno della ricerca scientifica in chimica e biologia*, Conferenza tenuta nell'Aula Magna dell'Istituto Superiore di Sanità il 29 dicembre 1954, CDB. Questa conferenza è stata pubblicata nei Rendiconti dell'Istituto superiore di Sanità al supplemento del vol. XIX, Roma (1956). (Corsivi nostri).

<sup>20</sup> Rif. 18, p. 6.

<sup>21</sup> Rif. 18, p. 6.

<sup>22</sup> Sulle cause di questo mutamento si veda: Rif. 12, p. 57.

Dal 24 al 25 settembre 1929 Bonino, essendo invitato dal segretario generale della Faraday Society G. Marlow<sup>23</sup> partecipò al meeting organizzato dalla stessa società a Bristol dedicato sul tema «Molecular Spectra and Molecular Structure» con una comunicazione sugli spettri ultrarossi dei composti organici.

A Bristol Bonino rimase profondamente impressionato dalla relazione di Leonard Jones. «Nella sua comunicazione il grande Fisico, e fisico-chimico, inglese poneva le basi della teoria degli orbitali nello studio delle strutture molecolari e trasportava implicitamente nel campo della struttura elettronica molecolare le considerazioni quantomeccaniche di carattere simmetrico che poco tempo prima Hans Bethe aveva sviluppato per discutere i livelli elettronici nei cristalli».<sup>24</sup>

Un'altra personalità che lo colpì in modo particolare al suddetto meeting fu Sir Chandrasekhara Venkata Raman, fisico indiano che per primo nella primavera del 1928 osservò l'effetto che porta il suo nome.

A Bristol si parlò molto di spettri ultrarossi, ma l'interesse dei chimici fu praticamente polarizzato dalla relazione di Raman, il quale comunicò al mondo scientifico la sua grande scoperta. In quell'occasione, Bonino conobbe Raman anche di persona. Dopo questo incontro a Bristol, Raman e Bonino si incontrarono successivamente nel 1937 al congresso nel «Palais de la Decouverte» a Parigi e subito dopo Raman visitò l'Istituto Chimico «G. Ciamician» di Bologna. Intanto tra l'istituto bolognese e il Raman Research Institut di Bangalore in India era in corso uno scambio di pubblicazioni che, dopo un'interruzione durante gli anni della guerra, riprese di nuovo dalla fine degli anni cinquanta.<sup>25</sup>

È noto che tramite l'effetto Raman si riesce pure a pervenire alla conoscenza delle frequenze di oscillazione degli atomi nelle molecole ed in molti casi i risultati qualitativi degli spettri Raman coincidono con quelli degli spettri ultrarossi. Vero è che in altri casi frequenze rilevate con lo spettro ultrarosso non appaiono in spettro Raman e viceversa. Ma il metodo sperimentale di identificazione delle frequenze d'oscillazione molecolare, attraverso gli spettri Raman, è caratterizzato da una maggiore rapidità, facilità e praticità rispetto ai procedimenti di spettrometria ultrarossa di allora. Non meraviglierà quindi se le ricerche di spettrometria Raman dopo il 1928 hanno, per qualche tempo, si può dire oscurato in chimica le attività di ricerca nell'ultrarosso.<sup>26</sup>

Infatti Bonino dopo Bristol si dedicò allo studio degli spettri Raman dei vari composti organici. Dal 1933 si occupò con la collaborazione scientifica di Hans Fischer (Premio Nobel) dello studio della costituzione dei nuclei aromatici. Questi lavori di carattere teorico-sperimentale sono stati pubblicati nell'a-

<sup>23</sup> Lettera di Marlow a Bonino del 29 dicembre 1928, CDB.

<sup>24</sup> CHARLES ALFRED COULSON, *La Valenza*, Zanichelli, Bologna 1961, Prefazione di G.B. BONINO, p. VII.

<sup>25</sup> Lettera di Bonino a Raman del 6 aprile 1956, CDB.

<sup>26</sup> Rif. 19, p. 10.



prile 1933 ed nel gennaio 1934 nella rivista prestigiosa «Zeitschrift für Physikalische Chemie» fondata da W. Ostwald e Van't Hoff.<sup>27</sup> Nell'aprile del 1934 al IX Congresso Internazionale di chimica pura ed applicata a Madrid, basandosi sulle suddette pubblicazioni, Bonino presentò un'ampia relazione dal titolo «Lo spettro Raman dei nuclei aromatici e nuove idee sulla loro costituzione».<sup>28</sup> Con la sua relazione propose una propria teoria della «*risonanza quantica*», accompagnata da un'originale simbologia per le molecole di benzolo, pirrolo, furano, tiofene e dei loro derivati (Fig. 1 e 2). Data la grande importanza dell'argomento dall'11 al 21 dicembre 1933 Bonino visitò Fischer a Monaco di Baviera per chiarire alcuni punti delle sue idee.<sup>29</sup>

### 3. Il congresso di Madrid

A Madrid Bonino iniziò la sua relazione mostrando come molte delle idee chimiche, che i fisici hanno elaborato tramite la nuova meccanica quantistica, si trovino già, se pure imperfettamente espresse, nelle opere dei chimici organici classici. Così per. es. l'idea che il benzolo non possa essere rappresentato con una sola formula ma con più formule in «*risonanza quantica*» tra di loro, si trova implicitamente già in Kekulé, e esplicitamente nei lavori di Bayer. E pure l'idea di Bayer della «*trivalenza attuale*» e della «*tetravalenza potenziale*» degli atomi di carbonio nel benzolo potrebbe ritrovare una suggestiva forma di espressione nell'elaborazione quantomeccanica.

Bonino rivelò come per lo studio della costituzione dei nuclei aromatici (benzolo, pirrolo, tiofene, furano ed i loro derivati) ci possa venire dalla conoscenza degli Spettri Raman. Inoltre mostrò come nel caso del benzolo alcune difficoltà particolari rendano ambigua l'interpretazione degli spettri stessi relativamente al problema, se le formule con i doppi legami tra C e C rappresentino la parte più importante. Questa difficoltà si può invece eliminare nel caso dei nuclei pentaatomici a carattere aromatico come il tiofene, pirrolo e furano. Con una massa di innumerevoli e delicati risultati sperimentali, Bonino mostrò l'esistenza di una piccola probabilità per quando riguarda la presenza del doppio legame tra C e C nei suddetti nuclei aromatici. Questa piccola probabilità mostrata sperimentalmente dall'effetto Raman, obbligò Bonino a lasciare da parte la teoria quantomeccanica di Linus Pauling, la quale giustificava a livello quantomeccanico le classiche formule di Kekulé.

D'altra parte, le idee quantomeccaniche di Erich Hückel, basandosi sull'ipotesi che il carattere aromatico sia, come sottolineava Bonino, «imputabile» ad

<sup>27</sup> Rif. 18, p. 29.

<sup>28</sup> Rif. 4.

<sup>29</sup> Lettera di Bonino al Magnifico Rettore della R. Università di Bologna del 6 dicembre 1933, CDB.

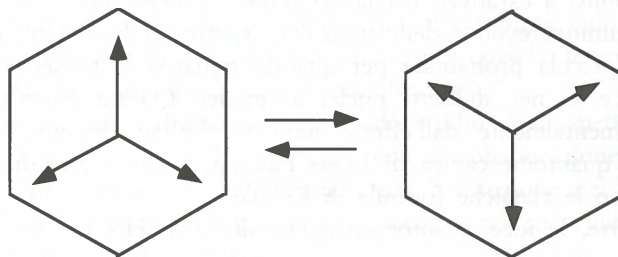
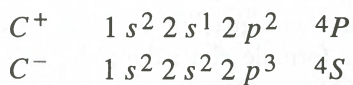
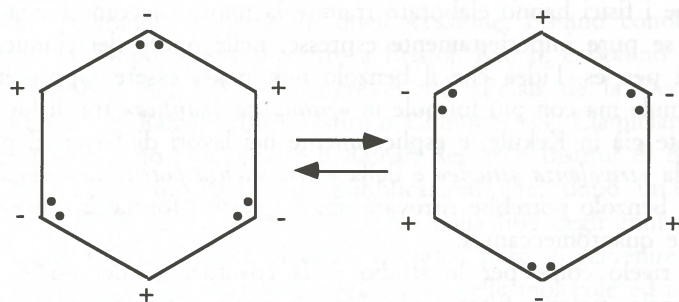
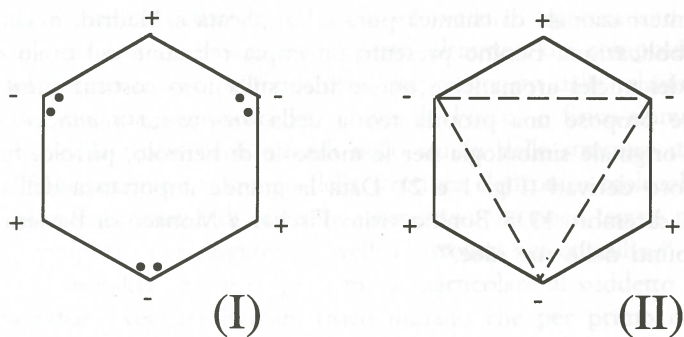


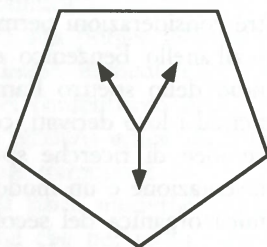
Fig. 1 - Le frecce centriche indicano gli atomi di carbonio negativi e la rispettiva risonanza quantica tra le forme I e II, mentre le frecce orizzontali indicano le uguali probabilità degli atomi di carbonio ad assumere le configurazioni  $4S$  oppure  $4P$ .

un livello chiuso di 6 elettroni 2p, se pur riescono perfettamente a spiegare la natura dell'anello del benzolo, incontrano notevoli difficoltà nella spiegazione dell'anello pirrolico.

Del resto anche la teoria di Pauling nella spiegazione del pirrolo doveva introdurre degli artifici che sono in contrasto con i dati sperimentali dedotti dallo spettro Raman.

Da questo stato di cose trasse origine il tentativo di Bonino di formulare una teoria valida per tutti i nuclei aromatici. Considerando le proprietà chimiche dei composti aromatici, Bonino pensò di distribuire i suddetti sei elettroni in coppie sugli atomi alterni dell'esagono, ammettendo il passaggio di un elettrone 2p da un atomo di carbonio al livello 2s di quello contiguo con la conseguente paralisi di una valenza per ogni atomo di carbonio e la formazione alterna di atomi di carbonio positivi e negativi (Fig. 1).

Analoghe considerazioni sugli eterocicli del pirrolo, del tiofene e del furano hanno permesso a Bonino di elaborare una propria teoria sui suddetti nuclei, il cui carattere aromatico dovrebbe essere attribuito alla possibilità di formare, da parte degli atomi costituenti, lo speciale sistema esaelettronico a tre centri (Fig. 2).



X = N, O, S

Fig. 2

La concezione della struttura dei nuclei aromatici fu sviluppata da Bonino su una base schematica e elementare, e costituisce un tentativo di introdurre nel simbolismo chimico classico alcuni concetti particolarmente sottolineati dalla fisica quantistica, presentandoli in una forma accessibile e direi quasi familiare per il chimico.

Ma per capire meglio il suo modo di pensare dobbiamo seguirlo a Milano in una conferenza tenuta nel 1934, proprio dopo Madrid, alla Scuola di Chimica Industriale del Politecnico con lo stesso tema. A Milano parlando delle coincidenze sperimentali tra il nucleo del benzolo e dei nuclei aromatici pentatomici Bonino sottolineava: «È curiosa questa coincidenza tra il nucleo del benzolo ed

i nuclei aromatici pentatomici di avere delle righe Raman che in parte mostrano gli atomi di C nucleari legati centricamente ed in parte mostrano gli atomi di C legati solo perifericamente. Le due concezioni: la periferica e la centrica in fatto di costituzione di nuclei aromatici furono sempre due concezioni antitetiche ed in contrasto. Questi fatti ci farebbero supporre che viceversa non rappresentino che due manifestazioni possibili ed accordabili degli stessi sistemi. In altri campi non così modesti ma ben più elevati e significativi della fisica moderna concezioni che sembravano antitetiche si sono fuse ed accordate. Basti pensare all'antitesi della concezione ondulatoria e della concezione corpuscolare».<sup>30</sup>

Da questo brano emerge chiaramente che Bonino adattò il modo di pensare complementare della fisica quantistica alla chimica organica. Questo modo di pensare gli viene suggerito proprio dagli stessi dati sperimentali, cioè dagli spettri Raman.

I modelli proposti da Bonino giungono in modo facile e suggestivo alle stesse conclusioni come quelli di Hückel, Pauling, ed altri. Pure Bonino giunge alla considerazione di varie forme in risonanza per il benzolo e per i nuclei aromatici. Alcune di queste forme si devono considerare come eccitate e possono mostrare talvolta, con probabilità pure legata alle condizioni ambientali, la presenza del doppio legame tra due atomi di carbonio adiacenti.

L'insieme di queste ed altre considerazioni permisero a Bonino di prevedere l'andamento delle sostituzioni all'anello benzenico solo da misure di momenti elettrici molecolari e dallo studio dello spettro Raman. Questi schemi proposti da Bonino per i nuclei aromatici ed i loro derivati, costituiscono uno stimolo per il chimico a sviluppare nuove idee di ricerche sperimentali. Essi costituirono soprattutto una forma di rappresentazione e un modo di pensare visivo, una vera e propria conquista della chimica organica del secolo scorso. Bonino sottolineò ciò dicendo: «È questo, o signori, lo scopo principale dei nostri simboli: Classificare dei fatti, prevederne dei nuovi attraverso ad un sottile filo di analogie che rende meravigliosa la costruzione dei chimici organici».<sup>31</sup>

#### 4. Nuovo programma di ricerca

Riflettendo proprio sul modo di pensare dei chimici organici classici, Bonino concluse a Madrid la sua relazione con le seguenti frasi: «I tentativi moderni dello studio quantomeccanicistico delle molecole complesse ci hanno mostrato che non è possibile in questo campo procedere senza servirci 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

<sup>30</sup> Conferenza Milano, 1934, p. 29. Dattiloscritto di 47 pagine, CDB.

<sup>31</sup> Rif. 4., p. 89.

*teoria dei gruppi*: forse in questa parte della pura logica matematica dobbiamo trovare *l'essenza prima dei ragionamenti strutturistici della chimica organica*.<sup>32</sup>

Queste riflessioni teoriche, a mio avviso, segnarono l'inizio del suo nuovo indirizzo di ricerca teorico, il quale cominciò con una valutazione critica del modo di pensare del chimico classico. Il 3 febbraio 1937 Bonino fu invitato nella sua città natale dal suo Maestro, amico e collega Luigi Rolla, un altro assertore della cultura matematica del chimico, ad inaugurare la XV seduta della Sezione Ligure dell'Associazione Italiana di Chimica. Bonino colse l'occasione per esporre le sue idee sui nuovi sviluppi della chimica organica con un discorso sul tema: «Orientamenti teorici in chimica organica».

A Genova Bonino sollecitava i suoi colleghi a riflettere sulle conquiste del loro passato. Come è noto, il pensiero chimico classico esprimeva e rappresentava i fatti chimici tramite un linguaggio figurativo, costituito dalle formule di struttura, vera e propria conquista della chimica organica del secolo scorso. Questo linguaggio pieno di simboli e analogie non rappresentava però sempre in modo adeguato i dati sperimentali. «La catalisi ha rappresentato il mistero più oscuro per tutti i chimici che ci hanno preceduto: il patrimonio dottrinale della chimica, della chimica fisica e della fisica classica era impotente di fronte ai casi di catalisi con specificità chimica.

La fisica moderna pare stia porgendoci anche in questa parte un aiuto del tutto insperato: non chiediamo immediata e riposante soluzione integrale del nostro problema. Per ora ci contentiamo dell'indicazione di una via da percorrere ed invero pare che un sentiero venga ad essere segnato, pare che nelle tenebre più fitte appaia un lume tremolante. (...)

Pero la mentalità della fisica moderna richiede a noi chimici di pagare il progresso con delle rinunzie che per molti sono dolorose per taluno insopportabili. Ma anche la fisica ha ottenuto a costo di formidabili rinunzie spirituali i meravigliosi successi di questo secolo.

I chimici per aggredire i fenomeni specialmente sotto il punto di vista cinetico dovranno innanzi tutto *rinunciare all'intuizionismo immediato*, alla *faciloneria logica*, alla superficialità del *simbolismo*, alla riposante insufficienza di *mentalità puramente qualitativa* e non fisico matematica». <sup>33</sup>

Questo cambiamento radicale al modo di pensare veniva suggerito anche dallo studio e dall'analisi degli spettri Raman. Dopo il discorso di Genova nell'ottobre dello stesso anno, Bonino parlando al congresso di Parigi sul significato e sui risultati dell'effetto Raman in chimica organica sottolineava: «Nello sforzo che *lo studio dell'effetto Raman richiede ai chimici organici per staccarsi dalla loro mentalità tradizionale* si trova probabilmente un elemento di progresso per la

<sup>32</sup> Rif. 4., p. 90. (Corsivi nostri).

<sup>33</sup> Conferenza Genova, 1937, pp. 9-10. Dattiloscritto di 30 pagine, CDB. (Corsivi nostri).

chimica organica teorica moderna. *Il chimico è costretto a questo punto (...) a cercare di separare meglio ciò che vi è di simbolico nelle sue formule da ciò che può rappresentare (...) una realtà fisica*.<sup>34</sup>

Per il superamento di questa difficoltà l'ultima parola, secondo Bonino, appartiene al connubio della meccanica quantistica con il concetto della simmetria molecolare. «Una delle più interessanti acquisizioni a cui la meccanica quantica ci ha portato nel campo chimico è stata quella di mostrarci come fra tutte queste combinazioni lineari soltanto quelle che hanno determinati caratteri di simmetria imposti dalla simmetria molecolare possono avere importanza e significato».<sup>35</sup>

Basandosi proprio sull'importanza della teoria dei gruppi Bonino non si limitò solo all'interpretazione degli spettri Raman e infrarossi, ma le sue considerazioni teoriche si estesero anche tramite il concetto di simmetria ad altri problemi chimici, come la previsione a priori delle geometrie molecolari ed al concetto di coordinazione. Infatti Bonino, alla suddetta conferenza di Berlino e ad un altro lavoro apparso sulla *Gazzetta Chimica Italiana*,<sup>36</sup> dopo aver chiarito che il metodo degli orbitali molecolari sia più vicino del metodo del legame di Valenza al modo di pensare Werneriano, giunse ad una interessante generalizzazione del concetto di coordinazione.<sup>37</sup>

## 7. Considerazioni conclusive

Concludendo questo lavoro preliminare, sono del parere che il contributo di Bonino durante gli anni venti e trenta va individuato nei seguenti punti.

A livello nazionale italiano la modernità dei suoi temi di ricerca possono essere caratterizzati come un tentativo di inserire il pensiero chimico italiano nel grande flusso della ricerca internazionale.<sup>38</sup> L'impostazione logica e la trattazione teorica dei problemi chimici con la teoria dei gruppi mostra «un ben apprezzabile livello culturale e pone gli inizi della chimica teorica italiana in una posizione da non sfigurare nemmeno nei più impegnativi confronti internazionali».<sup>39</sup>

Essendo l'istituto di Bonino a Bologna in stretta collaborazione con vari centri di ricerca all'estero (Francia, Germania, Austria), vengono introdotti anche in Italia metodi sperimentali e teorici a quel tempo all'avanguardia.

<sup>34</sup> Citato nel Rif. 12, p. 58. (Corsivi nostri).

<sup>35</sup> Rif. 33, p. 12.

<sup>36</sup> G.B. BONINO, *Contributi ad uno sviluppo moderno del concetto di «Coordinazione»*. - 1) *Nota introduttiva*, «Gazz. chim. ital.», 69 (1939) 763-779.

<sup>37</sup> Data la complessità e l'importanza della problematica, abbiamo intenzione di approfondire ulteriormente l'argomento in future pubblicazioni.

<sup>38</sup> GIANLORENZO MARINO, *La chimica e i chimici italiani tra le due guerre mondiali*, «Atti della Accademia Gioenia di Catania», (1989) 7-23.

<sup>39</sup> O. SALVETTI, *La Chimica Teorica in Italia*, in Rif. 10.

Con i lavori di Bonino apparsi nella *Gazzetta Chimica Italiana*, inizia ufficialmente lo studio della «*meccanica quantistica chimica*» in Italia. Inoltre questi lavori mettono in evidenza il carattere interdisciplinare della nuova branca della chimica teorica.

Le considerazioni teoriche di Bonino contribuiscono al dibattito sul controverso problema della realtà chimica e della sua rappresentazione simbolica.

Con i suoi lavori apparsi nel periodo 1939-1940, Bonino, oltre a mettere in evidenza l'importanza della teoria dei Gruppi per i chimici, ha posto le basi per una teoria unitaria della valenza.

Infine vorrei sottolineare che Bonino appartiene a quel numero limitato di chimici e chimicofisici del periodo pionieristico ad aver compreso a fondo ed elaborato in modo costruttivo il contenuto ed il significato dei lavori di Eric Hückel sul benzolo.

Alla suddetta conferenza di Milano nel 1934 Bonino sottolineava: «la teoria di Hückel (...) costituisce certamente lo sforzo fisico matematico più poderoso che mai sia stato fatto per penetrare i segreti del nucleo aromatico. Le tre note di Hückel su questo argomento dovranno nel futuro esser lette e meditate molto dai chimici (...). La teoria di Hückel scontra però in alcune difficoltà. Innanzitutto è di difficile comprensione e di difficilissimo uso per il chimico. Non si presta ad una suggestiva graficizzazione che permetta ai chimici di usarla per i loro scopi pratici. Per la maggior parte di questi la teoria Hückeliana resta purtroppo lettera morta».<sup>40</sup> Mi sembra che le considerazioni di Bonino dal 1937 in poi sulla validità dei modelli interpretativi della chimica classica abbiano avuto inizio dopo una meditazione sui lavori di Hückel, trasformandoli così da lettera morta a lettera viva.

*Ringraziamento:* Vorrei ringraziare il Prof. Alessandro Bertoluzza per la cortese accoglienza ricevuta e per l'aiuto e la disponibilità nel reperimento di testi e documenti del suo Maestro G.B. Bonino conservati presso il Dipartimento di Biochimica dell'Università di Bologna.

<sup>40</sup> Rif. 30. p. 26.