

NIKOS PSARROS (*)

La Motochimica.

Una teoria della isomeria chimica trascurata (**)

The Motochemistry - A neglected theory of chemical isomerism.

Summary - In the second half of the 19th century the phenomenon of aromaticity was one of the most disputed issues in organic chemistry. Among the models proposed for its explanation was also the «motochemical hypothesis» of the Italian chemist Ettore Molinari (1867-1926). Starting from the tetrahedral model of the chemical bond of the carbon atoms, Molinari stated that the aromatic properties of benzene and its derivatives result from the vibrations of the carbon atoms in the tetrahedrons formed by their «directed» bonds. Each carbon atom performs successive blows from the centre towards the corners of the tetrahedron, the sequence of which determine the mode of the binding of two atoms. For a better understanding of his proposal he compared in the case of a carbon atom attached to two different ligands (Caabb) the frequency of the blows towards a ligand type with the duration and the type of the ligand with the pitch of a tone. Applying this model on a system of carbon atoms attached on a ring and connected by alternating simple and double bonds, as in the benzene molecule, Molinari was in position to demonstrate that many aromatic phenomena, e.g. the existence of only one orthobisubstituted derivative of benzene, could be thus explained. However, his model had the fatal flaw of being in contradiction to the mechanics of bodies. Since the carbon atoms possess the property of mass they should oscillate freely around the centres of their tetrahedra, rather than perform the proposed blows. Nevertheless, the fact that Molinari's motochemical hypothesis was just neglected and not rebutted by his contemporaries raises the question about the existence of «incommensurable» atomic concepts in chemistry and physics.

1. INTRODUZIONE

Nella seconda metà del diciannovesimo secolo, il fenomeno della aromaticità era uno dei problemi più controversi della chimica organica. A. Kekulé fu il primo che propose una struttura ciclica per la molecola di benzene, ipotiz-

(*) Institut für Philosophie, Philipps-Universität, Blitzweg 16, D-35032 Marburg.

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

zando anche che i legami tra gli atomi di carbonio siano «migratori». Da questa ipotesi segue che nel caso dei derivati ortobisostituiti di benzene non sia possibile ottenere due distinti isomeri della posizione ma solamente uno. Altri chimici contemporanei di Kekulé considerarono la possibilità dell'esistenza di altre formule di struttura per il benzene. Una ampia scelta di quelle proposte sono portati in fig. 1.

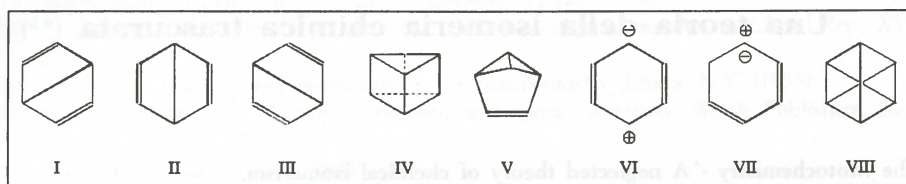


Fig. 1

Però con queste proposte non era possibile spiegare tutte le proprietà chimiche di benzene e delle sostanze «aromatiche», benché coll'andar del tempo diversi chimici sono riusciti a sintetizzare sostanze che corrispondevano ad alcune delle formule in fig. 1 (benzene di Dewar I-III, prismano IV, benzvaleno V).

2. La proposta di Ettore Molinari e i suoi difetti

Nel 1893 il chimico italiano Ettore Molinari presentò in un articolo apparso nella «Gazzetta Chimica Italiana», il quale fu tradotto in tedesco e pubblicato lo stesso anno nel «Journal für praktische Chemie», una interpretazione completamente nuova e particolare.

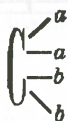
Nato nel 1867 a Cremona, Ettore Molinari studiò chimica a Zurigo e Basilea dove fu nominato Dr. phil. nel 1889. Dopo i suoi studi Molinari fece alcuni viaggi per informarsi sugli sviluppi della chimica in Francia, Inghilterra e Germania dove soggiornò per un'anno a Heidelberg. Molinari ritornando in Italia lavorò per alcuni anni nell'industria chimica e diventò alla fine del secolo professore alla Scuola del Commercio di Milano e dopo professore della chimica applicata nel Regio Istituto Tecnico Superiore. Nel 1916 fu successore di Luigi Gabba nella direzione del laboratorio dello stesso istituto, dove rimase fino alla sua morte il 9 Novembre 1926. Molinari scrisse una moltitudine di saggi su vari temi della chimica organica e chimica tecnica anche manuali di chimica inorganica, organica e industriale.

L'articolo del 1893 intitolato «Stereochimica o Motochimica?» occupa un posto particolare nell'opera di Molinari, perché questo fu il suo unico saggio che si occupò d'un problema chimico teorico. Con questo lavoro Molinari fornì una

spiegazione dei fenomeni aromatici compatibile con la teoria della struttura delle molecole organiche.

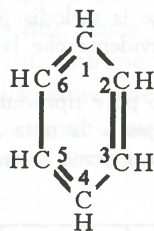
Il modello prevalente del legame chimico tra gli atomi del carbonio nel tempo di Molinari era quello di vant'Hof e Le Bel, secondo cui gli atomi del carbonio sono messi nel centro di un tetraedro sinché i diversi legami semplici, doppi e tripli sono formati combinando i tetraedri con i loro angoli, canti o superfici. Molinari per il benzene propose che al posto di «migrazioni» o «fluttuazioni» di doppi e semplici legami, la causa delle proprietà aromatiche fosse dovuta alle vibrazioni degli atomi di carbonio: Messo nel centro di un tetraedro, ciascuno atomo del carbonio può urtare verso i quattro angoli in due modi diversi, i quali dipendono della successione degli urti che determinano le proprietà di questi isomeri «motochimici»:

«Dato p.es., un composto



si potrà supporre che, essendo quel sistema in moto, ed essendovi un atomo di carbonio tetravalente, esso eseguisca quattro movimenti in quattro unità di tempo, venendo cioè successivamente ad urtarsi con *a*, poi con l'altro *a*, quindi con *b* ed in fine con l'altro *b*, ricominciando poscia lo stesso movimento periodico: sicché gli urti si seguirebbero e riprodurrebbero nell'ordine: *aabb*, *aabb* ... Ma cogli stessi elementi, senza cambiare la struttura, è possibile un'altra specie di movimento differente dal primo: ed infatti se il carbonio si urta prima con *a*, poi con *b*, indi con *a* e finalmente con *b*, allora l'ordine, con cui si seguono e riproducono gli urti, è cambiato, cioè: *abab*, *abab*, ... Un terzo movimento, *abba*, non è possibile giacché riprodurrebbe ancora il primo. [...]

Prendiamo l'esempio della benzina:



studiando il movimento di ogni singolo atomo di carbonio e supponiamo che la doppia legatura significhi un movimento più accelerato cioè che nell'unità di tempo avvengano fra carbonio e carbonio due urti consecutivi ed inseparabili; allora abbiamo il seguente movimento: Nella prima unità di tempo l'atomo di carbonio C_6 farà il doppio urto (denomiamolo (*A*)) con C_1 , nella seconda unità di tempo si urterà con l'idrogeno (denomiamolo (*b*)), nella terza unità di tempo si urterà con C_5 (diciamolo (*a*)), così il moto si segue e riproduce nell'ordine: *Aba*, *Aba* ... Ma havvi un'altra specie di movimento possibile; infatti se dopo il doppio urto *A* ne seguisse quello semplice (*a*) e per ultimo il (*b*), il moto

si eseguirebbe e si riprodurrebbe così: *aab, Aab* ... Questi due movimenti (*Aba* e *Aab*) sono dunque differenti né uno può trasformarsi, colla riproduzione, nell'altro. Nessun'altra specie di moto è possibile all'infuori di quelle due» (Molinari 1893a: 120-121).

Per illustrare la sua teoria — che a prima vista non è molto chiara — Molinari fece uso della musica come un *modello metodico* (Psarros 1993) mettendo alla pari l'altezza e il valore di un suono con l'elemento e la durezza di un urto:

«Se supponiamo che ogni urto produca un suono differente a seconda della natura dell'elemento, il movimento possiamo riprodurlo col suono, il quale allora ci darà un'idea esatta, anzi sarà lo specchio del movimento stesso. Per un corpo *Caabb* supponiamo che l'urto *C-a* produca il suono musicale *do*, e l'urto *C-b* il suono *mi*, allora abbiamo la seguente espressione musicale divisa in quattro tempi del movimento *aabb*:



per movimento *abab* abbiamo invece:



volendo riprodurre il moto *abba* si ha:



Da ciò si capisce facilmente come la melodia prodotta dai suoni in I sia differente da quella dei suoni in II, mentre è evidente che la melodia nel III non è altro che la riproduzione della I. [...]

L'esempio della benzina possiamo pure riprodurlo con suoni musicali indicando per *A* le note *dodo*, per *b* la nota *mi* e per *a* la nota *do*. In tal modo per un movimento *A,b,a* che avviene in 3 unità di tempo, avremo la seguente melodia:



Pel movimento *Aab* avremo invece:



Volendo provare un movimento *bAa* si avrebbe:



Anche qui è evidente che la melodia III è eguale alla II, quindi di moti differenti restano solo in I e II». (Molinari 1893a: 53-55).

Con la sua teoria Molinari poteva prevedere correttamente il numero dei derivati di benzene e spiegare anche altri fenomeni sia della chimica inorganica che organica. Ma la sua *costruzione teorica* (Hartmann 1993), degli «urti atomici», ha il fatale difetto di essere in contraddizione con la teoria fisica, perché gli atomi avendo la proprietà teorica della massa non possono eseguire gli urti nel senso di Molinari dal centro verso i vertici. Al contrario loro devono oscillare intorno al centro del tetraedro livellando le differenze tra i modi.

3. *La motochimica — un'aborto chimico, ma avvincente*

Nonostante i suoi difetti, la teoria motochimica di Molinari è di grande interesse per la filosofia e la storia della chimica per tre ragioni:

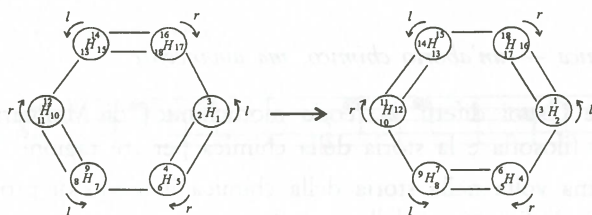
1) Per prima volta nella storia della chimica il modo di procedere in una pratica (la musica) diventò modello metodico per una teoria scientifica.

Questo modo di procedere non è nuovo nella storia della scienza: La fisica, in senso moderno, cominciò quando Galileo Galilei mise a pari i moti «naturalmente» dei corpi (cadute, moti rettilinei, moti circolari) con i moti «artificiali» (moti artificialmente accelerati). La teoria della gravitazione di Newton si fondò sull'equiparazione dei moti dei pianetti con il moto di una pietra lanciata da una fionda. La forza attrattiva tra due masse si confronta con la resistenza della corda che tiene la pietra circolante intorno alla mano. Anche nella biologia, Darwin usò il procedere di un allevatore che lascia riprodursi solo quegli individui dei suoi bestiami che raggiungono i suoi propositi, per spiegare come in natura solo quegli animali sopravvivono che sono più adattati al suo ambiente formando così nuove specie.

2) L'errore di Molinari, consiste nel avere trascurato il fatto che una teoria chimica che fa uso dei concetti fisici dovrebbe essere in accordo con il resto della fisica, inoltre dimostra che i concetti *chimici* della molecola e dell'atomo sono concettualmente diversi dai concetti corrispondenti *fisici*. Le ragioni che indussero i chimici di introdurre questi concetti erano totalmente differenti dalle ragioni dei fisici (Psarros 1998). Il fatto che le molecole chimiche siano dotate di proprietà fisiche avvenne quando fenomeni chimici furono integrati con fenomeni fisici in una teoria comune fisico-chimica. Nel tempo di Molinari questa

integrazione non era ancora terminata e accettata da tutti i chimici. Così non è sorprendente che Molinari — come chimico — non vide che attribuendo un fenomeno chimico, la esistenza solo di un'isomero ortobisostituito di benzene, ad un fenomeno fisico, i moti degli atomi nella molecola, dovrebbero disporre di tutte le proprietà di un sistema fisico, cioè massa, inerzia etc.

L'ipotesi che i chimici del tempo di Molinari non avevano ancora accettato la necessità di questa integrazione e rafforzata per mezzo della circostanza che nessuna altra «teoria motochimica» che fu proposta dal chimico tedesco Emil Knoevenagel — un contemporaneo di Molinari — quest'ultimo fece lo stesso errore. La teoria motochimica di Knoevenagel si fondò sulla rotazione degli atomi nella molecola del benzene. In questa teoria gli atomi sono figurati come sfere fornite con particolari «punti di legame» che possono rotare in senso orario e antiorario, trascinando i legami con se. Due vicini atomi di carbonio nella molecola di benzene sono così legati alternativamente con un legame semplice e un legame doppio (fig. secondo Knoevenagel 1908: 207):



Oltre il problema della conformità alla teoria fisica, questa proposta ha anche il difetto che prevede un maggior numero di isomeri rispetto la teoria che proponeva legami rigidi.

3) Non ci fu nessuna reazione alla motochimica da parte dei chimici sia in Italia che in Europa in generale. Questo silenzio è tanto più strano perché Molinari era nel suo tempo un chimico internazionalmente rispettato e perché anche il tema riapparso nel suo necrologo in 1926.¹ Bisogna anche notare che nella traduzione tedesca del suo articolo «motochimica o stereochemica?» gli editori del periodico «Journal für praktische Chemie» omissero le spiegazioni musicali e notarono a pie di pagina:

«Benché non si manchino di ipotesi che siano designate di spiegare la varietà dei fatti chimici, la redazione non voleva rifiutare la pubblicazione di speculazioni che erano fatte in base all'ipotesi motochimica, perché questa pubblicazione può agire in modo stimolante e costruttivo se sarà utilizzata con precauzione e non sarà sopravvalutata» (Molinari 1893b: 113 — traduzione NP).

¹ Ber. Dt. Chem. Ges. 1927 A: 36.

Sebbene la teoria motochimica non può e non potrebbe ottenere un posto nel discorso chimico, non è chiaro se i chimici contemporanei di Molinari erano coscienti dei suoi difetti concettuali o se evitarono una discussione perché i concetti chimici dell'atomo e della molecola non erano sufficientemente «stabilizzati» e delimitati dai concetti corrispondenti fisici. Per chiarire questa questione bisogna fare delle ricerche più approfondite.

BIBLIOGRAFIA

- HARTMANN D., *Naturwissenschaftliche Theorien*, Mannheim (u.a.) 1993.
- KNOEVENAGEL E., Entwicklung der Stereochemie zu einer Motochemie, *Verhandl. d. Heidelb. Naturhist.-Med. Ver. N. F.* (1908) IX: 191-221.
- MOLINARI E., Stereochimica o motochimica?, *Gazz. Chim. Ital.* (1893a) XXIII: 47-68, Übersetzung aus dem Italienischen NP.
- MOLINARI E., Stereochemie oder Motochemie?, *J. f. prakt. Chemie* (1893b) 48: 113-135.
- PSARROS N., Chemische Theorien und Modelle: Abbilder der Natur oder Systeme von Handlungsanweisungen?, *Wirtschaft & Wissenschaft* (1993) 1: 20-30.
- PSARROS N., The tiniest parts of ... — The concept of molecule in chemistry, physics and biology, in: P. Janich and N. Psarros (Eds.), *The Autonomy of Chemistry*, Würzburg 1998 forthcoming.