



1874, anno cruciale per gli studi sulla relazione fra valenza e struttura

Antonella Maria Maggio

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF), Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze - Edificio 17 "S. Cannizzaro"

antonella.maggio@unipa.it

*La **rappresentazione della molecola** come sistema di legami creata per razionalizzare la connessione tra successive trasformazioni di una determinata sostanza, è **strumento ad un tempo analitico e sintetico**: identifica ogni sostanza costruendone la rappresentazione, produce nuove sostanze inventandone la rappresentazione.*

*Nella storia del pensiero questo ha portato al primo **superamento della barriera opposta alla conoscenza umana dai limiti inerenti alla nostra percezione sensoriale**. È stato il passo più arduo: il mondo atomico e molecolare, dopo oltre 25 secoli di speculazioni fantastiche, diventava oggetto di certezza razionali.*

*Probabilmente **si tratta del più grande contributo, in senso assoluto, che la chimica ha dato alla attività cognitiva del genere umano**: la rottura dei vincoli imposti alla nostra capacità di pensare dal rapporto con i nostri sensi.*

Leonello Paoloni. La struttura molecolare del benzene: origine stereochimica delle formule sbagliate. 1985 Atti del III Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica a cura di F. Abbri e F. Crispini, edizioni Brenner.

1

La Struttura: concetto fondante della Chimica

2

La Chimica Organica: vecchie conoscenze e nuove domande

3

L'Isomeria Ottica: le teorie di van't Hoff e Le Bell

4

L'Isomeria nei composti aromatici: il contributo di Koerner

5

Conclusioni

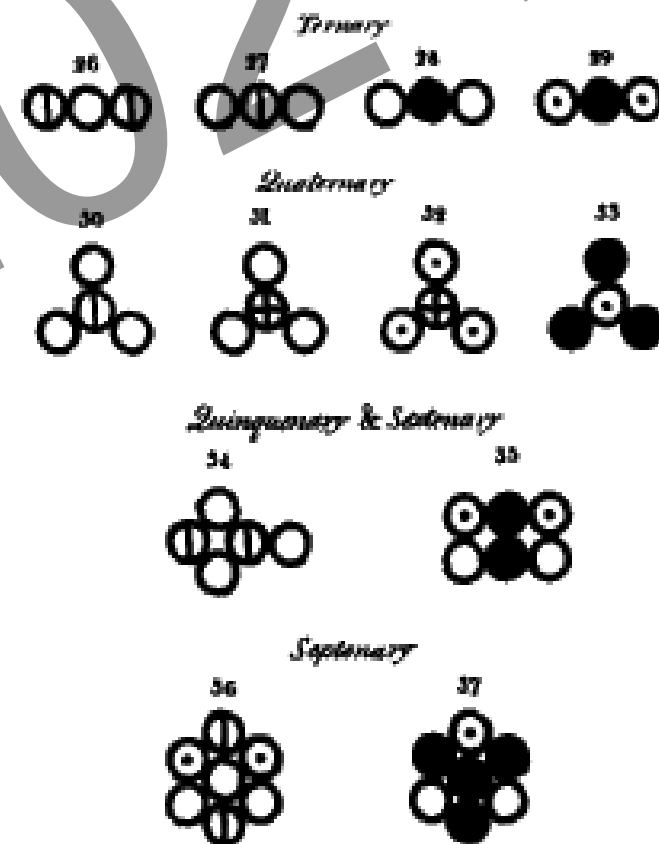
Struttura in Chimica

- Si dice che un sistema è dotato di struttura quando:
 - **Le sue parti costituenti rimangono disposte secondo certe relazioni spaziali stabilite**, per un tempo sufficientemente lungo, rispetto ai fenomeni considerati;
 - Tali relazioni modificano i componenti, rendendo specifica e unica questa aggregazione.

G. VILLANI, La chiave del mondo, CUEN, Napoli, 2001

Prime idee sulla struttura

- I primi atomisti credevano che la disposizione degli atomi determinasse le proprietà macroscopiche dei corpi
- Le reazioni chimiche erano cambiamenti aggregativi.
- **Dalton** associò le strutture alle interazioni tra gli atomi



I minerali

- *Privi di organizzazione*, erano composti da una grande varietà di elementi
- Facili da studiare e analizzare
- Costituiti da elementi
 - conferivano a ciascuna proprietà caratteristiche
 - **si potevano isolare e poi ricomporre, per formare i prodotti di partenza o prodotti completamente diversi.**

Gli organismi vegetali e animali

- Erano caratterizzati da un'*elevata organizzazione*, che li caratterizzava sotto il profilo biologico.
- Erano dotati di parti strutturali correlate l'una all'altra, dette *organi*, aventi lo scopo di produrre tutte le funzioni tipiche della vita.
- **Difficili da analizzare**

La svolta nell'analisi organica

- **L'analisi per via umida**
 - Boyle, Rouelle
- L'analisi delle sostanze organiche può essere considerata sotto due differenti aspetti:
- l'analisi dei *componenti immediati* o *prossimi*,
- L'analisi dei *componenti elementari*, o *ultimi*.

Progresso dei metodi analitici

- Aumento della precisione e dell'efficienza nell'analisi

L'analisi dei componenti elementari

- Il metodo analitico di Lavoisier (1764)
- Il metodo analitico di Gay – Lussac e Thénard (1810)
- Il metodo analitico di Liebig (1830) modificato da Dumas

L'analisi dei componenti prossimi

- Michel Eugène Chevreul

Sintesi di nuove sostanze

Gay-Lussac (1814):

- Acido acetico e cellulosa hanno stessa composizione (C, H, O) ma proprietà diverse.
- Ipotizzò che dipendesse dal modo in cui gli elementi si combinavano.

Wöhler (1823) e Liebig (1824):

- Scoprono che cianato di argento e fulminato di argento, pur con la stessa composizione, avevano proprietà molto diverse.
- Conclusero che la composizione identica non implica proprietà identiche.

Faraday (1825):

- Scopri un idrocarburo con composizione percentuale identica a quella dell'etilene, ma con diversa densità e proprietà.

Berzelius (1832) dimostrò che acido tartarico e acido racemico hanno composizione uguale ma proprietà diverse.

- Definì il termine **isomeri (= stesse parti)**.

L'isomeria

- I chimici furono costretti a riflettere sulle **cause di questo fenomeno**
- Inizialmente il problema fu quello di **comprendere i processi** con cui si trasformavano le sostanze.

Teoria dei radicali

- **Gay-Lussac** definì il radicale come un gruppo di atomi che passava inalterato da un composto all'altro, comportandosi come un'entità indipendente e simile a un elemento.
 - I radicali avevano la desinenza **-ile** (da Hyle = materia)
- **Berzelius** considerava i radicali come la parte elettropositiva delle molecole organiche, combinate con una parte elettronegativa, l'ossigeno, in proporzioni semplici (**teoria del dualismo elettrochimico**).

L'isomeria

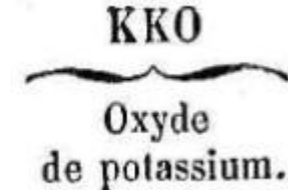
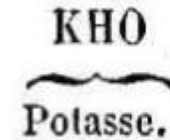
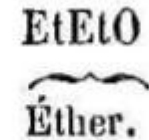
- I chimici furono costretti a riflettere sulle **cause di questo fenomeno**
- Inizialmente il problema fu quello di **comprendere i processi** con cui si trasformavano le sostanze.

Teoria unitaria

- **Dumas** rigetta l'ipotesi di attrazioni elettrostatiche tra le parti che costituiscono le molecole,
 - ogni composto chimico forma un intero completo, che non può perciò consistere di due parti.
- Il suo comportamento dipende dalla disposizione e dal numero degli atomi, e, in misura minore, dalla loro natura

Teoria dei tipi

- **Laurent** propose che composti come l'alcool, l'etere e l'idrossido di potassio potessero essere visti come varianti dell'acqua, in cui uno o due atomi di idrogeno erano sostituiti da radicali o altri atomi equivalenti.



HHO
Eau.

EtHO
Alcool.

EtEtO
Éther.

KHO
Potasse.

KKO
Oxyde
de potassium.

Rappresentazioni sinottiche:

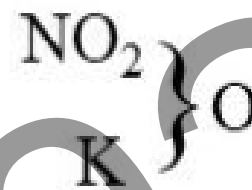
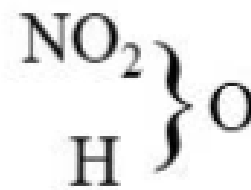
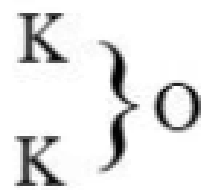
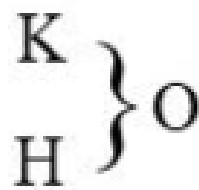
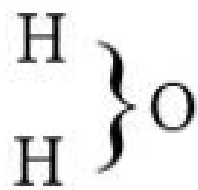
- Chiari che non rappresentavano la realtà fisica delle molecole, ma fornivano una visione comparativa.

Dipendenza delle proprietà chimiche dalla disposizione atomica:

- Le proprietà chimiche dei composti erano determinate dalla disposizione interna degli atomi, e che classificare le sostanze in base a proprietà simili o dissimili avrebbe potuto portare a formule indicative della struttura atomica.

Fondamento della teoria strutturale:

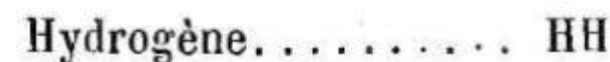
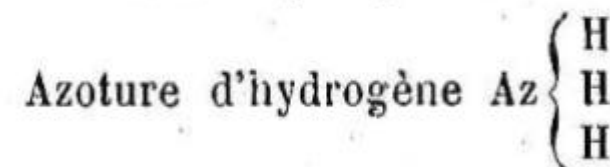
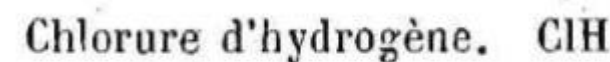
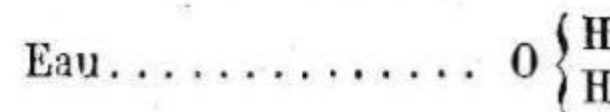
- Questa intuizione di Laurent sulla relazione tra proprietà e struttura degli atomi costituì la base della futura teoria strutturale in chimica.



- **Williamson** applicò sperimentalmente queste analogie ed estese la classificazione secondo il tipo acqua

- In queste rappresentazioni **era implicita l'idea che l'Ossigeno potesse legare due atomi o due radicali differenti**
 - Resa esplicita, ed estesa ad altri elementi, da Frankland, Odling e Kekulé,

- Nel 1852 Gerhardt classificò i composti in quattro tipi



- Nel 1854 Kekulé introdusse il tipo idrogeno solforato, per spiegare la composizione di tioli e tioeteri, e nel 1855 Odling il tipo metano.

La rappresentazione

- Diverse opinioni, talora contrastanti.
- In comune l'idea di **associare a ciascuna sostanza uno schema grafico** costruito per rappresentare la correlazione tra:
 - composizione atomica della molecola;
 - processi attraverso i quali la sostanza stessa viene preparata;
 - trasformazioni che essa può subire.

Le formule tipiche

- Mettevano in evidenza alcune **regolarità nei rapporti di combinazione** degli elementi:
 - la monoatomicità di Idrogeno e alogeni, la biatomicità di Ossigeno e Zolfo, la triatomicità di Azoto, Fosforo e Arsenico, **aprendo la strada alla teoria della valenza**

Cosa Mancava

- Riconoscere due aspetti critici della capacità di combinarsi dell'atomo di Carbonio:
 - **la tetravalenza**
 - **la possibilità di legarsi in catene**
- **La proposta di Kekulé emerse tra tutte** perché di fatto egli fu l'unico che svolse una trattazione sistematica dell'intera materia

Teoria della struttura di Kekulé (1857):

- La teoria dei tipi era limitata
- Le molecole erano *giustapposizioni contigue di atomi, secondo rapporti determinati dalle rispettive atomicità o unità di affinità*, che rappresentavano il numero di atomi di un altro che un elemento poteva legare
- **Più opportuno prendere in considerazione la capacità di saturazione degli elementi.**

La tetravalenza del carbonio

*Se consideriamo i più semplici composti di questo elemento, siamo colpiti dal fatto che **la quantità di carbonio** che è considerata dai chimici come la più piccola quantità capace di esistenza, **l'atomo**, **lega sempre quattro atomi di un elemento monoatomico** o due di un elemento biatomico, in maniera tale che la somma delle unità chimiche degli elementi combinati con un atomo di carbonio è sempre eguale a quattro.*



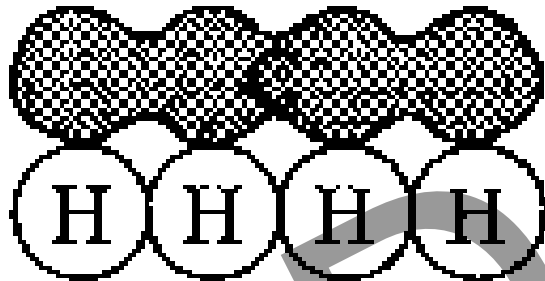
- Per la loro elevata valenza, gli atomi di Carbonio potevano legarsi l'uno all'altro, disponendosi in posizione adiacente
 - **possono formare catene**

Nel caso di sostanze che contengono parecchi atomi di carbonio, si deve assumere che almeno alcuni degli atomi siano tenuti nel composto nella stessa maniera dall'affinità del carbonio, e che gli atomi di carbonio si allineino vicini l'uno all'altro, e perciò una porzione dell'affinità di un atomo di carbonio è, ovviamente, legata da un'egual porzione dell'affinità dell'altro.

- Un definito numero di atomi di Carbonio, con una precisa disposizione relativa costituiva lo **scheletro della molecola**
- Era la parte della molecola che rimaneva inalterata nel corso di qualsiasi reazione di sostituzione, mentre cambiavano soltanto gli atomi a esso attaccati.

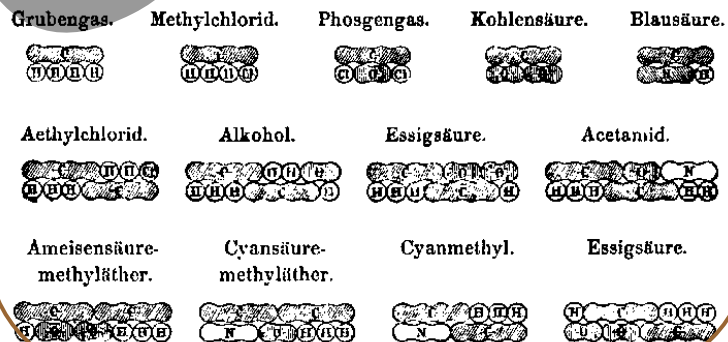
Le rappresentazioni

- Kekulé rappresentava ogni atomo con tanti cerchi affiancati quanti erano i suoi centri di affinità, cioè la valenza.

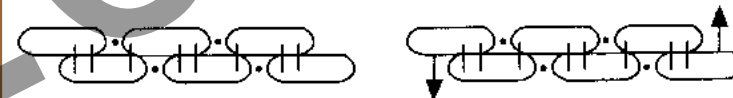


Le formule a salsiccia

- Disponeva gli atomi su una linea orizzontale
 - anche per evitare che il lettore ne ricavasse qualsiasi indizio di forma)
- le connessioni interatomiche erano realizzate in senso verticale



Il benzene



- **Mitscherlich** nel **1819** rileva il fenomeno dell'**isomorfismo**
- Correlazione tra **somiglianza delle forme cristalline** di sostanze diverse e **delle loro formule di costituzione**
- Le soluzioni di cristalli isomorfi dovevano avere eguale *attività ottica*
 - Capacità di ruotare il piano della luce polarizzata, scoperta nel 1812 da **Jean Baptiste Biot** (1774-1862).

Le molecole come poliedri

- Il matematico **Auguste Bravais** (1811-1863) nel 1849 (il lavoro sarà pubblicato nel 1851!) affronta la *questione della struttura molecolare [structure moléculaire], termine con cui noi intendiamo la disposizione geometrica degli elementi che costituiscono la molecola intorno al suo baricentro.*
- **Le molecole non si comportano come entità sfericamente simmetriche o puntiformi**, ma come entità dotate di **forze anisotrope**.
- Le forze emanate dalla molecola variano a seconda della direzione, influenzando direttamente la forma dei cristalli e i fenomeni a essa associati.

Pasteur amplia l'approccio di Bravais

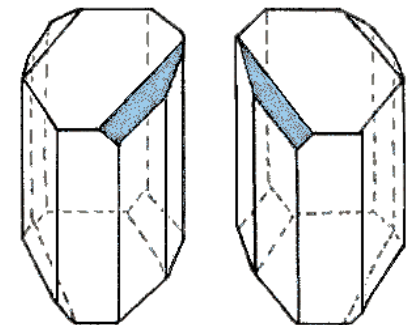
- Collega la geometria alla chimica
 - Dimostra come l'attività ottica e l'asimmetria dei cristalli derivassero dalla struttura molecolare asimmetrica.

I tartrati

- Nel 1848, Louis Pasteur cercava di stabilire una relazione tra la struttura cristallina dei sali dell'acido tartarico e le loro proprietà, specialmente l'attività ottica.
- Scopri una singolarità, evidenziata nel 1844 da **Mitscherlich**: il tartrato di sodio e ammonio e il racemato di sodio e ammonio hanno la stessa composizione chimica, la stessa forma cristallina e identiche proprietà chimiche, ma, mentre il tartrato era otticamente attivo, il racemato era inattivo.

Le osservazioni al microscopio

- Pasteur osservò attentamente al microscopio i cristalli dei due sali, erano emiedrici e presentavano **lievi differenze**:
- I cristalli del tartrato erano tutti identici, quelli del racemato erano costituiti dalla miscela di due tipi



La lezione di Pasteur del 1860

Gli oggetti materiali di qualsiasi natura sono distribuiti in due classi. Posti davanti ad uno specchio, vi sono:

- I. quelli che **hanno immagini sovrapponibili**;
- II. quelli che **hanno immagini non-sovrapponibili**.

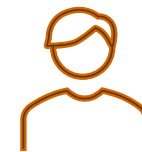
Per ogni sostanza composta l'individuo è la sua molecola chimica, gruppo di atomi la cui organizzazione è fissata in modo definito...

Sarebbe allora veramente straordinario se nell'intero dominio delle sostanze chimiche naturali e artificiali non ci fossero individui con immagini sovrapponibili, e altri con immagini non-sovrapponibili...

Tutti i composti chimici, senza eccezioni, si distribuiscono perciò in tali due classi.

- La tesi di Pasteur ha una evidente connessione con la struttura-poliedro molecolare come definita da Bravais.
- Sia van t'Hoff che Le Bel conobbero questa lezione di Pasteur che essi citano, ma in contesti e con significati differenti.
- Solo la formulazione teorica di Le Bel si collocherà nello stesso quadro concettuale.

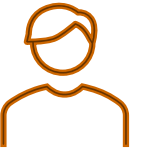




Joseph Achille Le Bel

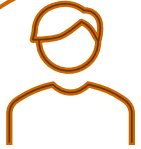
- Nasce a Péchelbronn, Alsazia, il 21 gennaio 1847, il più giovane di quattro figli
- Proveniva da una famiglia benestante che controllava un impianto di lavorazione di sabbie bituminose e asfalto
 - Gestì personalmente l'impianto tra il 1882 e il 1889.
 - Suo zio, Jean-Baptiste Boussingault (1801-1887), agronomo e grande chimico, partecipò allo storico Congresso di Karlsruhe
- Iniziò gli studi liceali al Collège d'Haguenau e li completò a Parigi.
- Nel 1865 entrò all'École Polytechnique dove si laureò nel 1867.



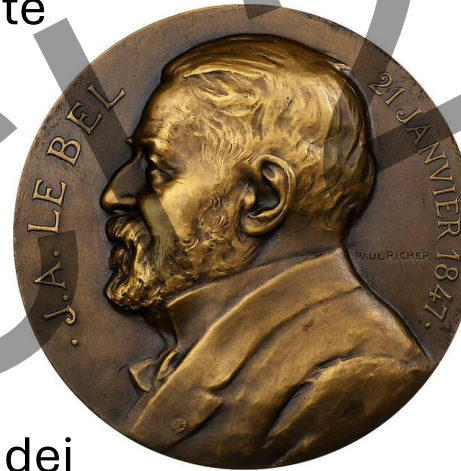


- Nel 1873 si trasferì a Parigi per lavorare nel laboratorio di Charles-Adolphe Würtz (1817-1884), all'École de Médecine di Parigi.
- Dopo la morte di Würtz, il suo successore Armand Gautier (1837-1920) continuò ad impiegare Le Bel come assistente.
- Contemporaneamente al suo lavoro con Würtz ha un ruolo attivo nella gestione dell'azienda di famiglia, facendo ricerca nel settore del petrolio e della sua chimica.





- Nel 1869 Le Bel fu nominato membro della Société Chimique. Ne divenne Vice Presidente nel 1890 e Presidente nel 1892.
- Morì a Parigi il 6 agosto 1930 e fu sepolto nel cimitero di Bagneux.
- Donò tutta la sua fortuna (circa 4 milioni di franchi) alla Société Chimique.
 - Questo generoso dono è stato ridotto a nulla dalle misure economiche e sociali dei governi francesi successivi alla morte di Le Bel.
- Le Bel non ha mai ricoperto incarichi accademici né ne ha mai avuto studenti.



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

- Le Bel era intento a trovare le regole che permettessero di prevedere l'esistenza del potere rotatorio.

Se la dissimmetria esiste solo nella molecola cristallina [cioè l'individuo molecolare costitutivo del cristallo], soltanto il cristallo sarà attivo; se invece essa appartiene alla molecola chimica, allora tale dissimmetria si manifesterà attraverso il potere rotatorio della soluzione.

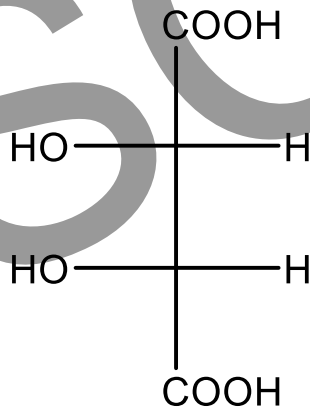
- Data una molecola di formula MA_4 , composta da un radicale semplice o complesso M
- Per sostituzione di tre A con radicali univalenti semplici o complessi, diversi tra loro e da M, produrrà una molecola dissimmetrica, le cui immagini speculari non sono sovrapponibili, che avrà potere rotatorio.
- **L'attività ottica è una conseguenza necessaria della non-sovrapponibilità delle immagini geometriche delle rispettive molecole.**

Eccezione A

- se la molecola originaria ha un piano di simmetria contenente i quattro atomi A allora il prodotto di sostituzione non sarebbe in grado di modificare la simmetria originaria e tutto l'insieme dei possibili derivati sarebbe inattivo;

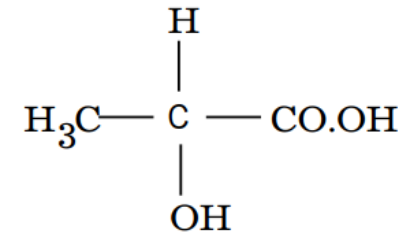
Eccezione B

- se l'ultimo radicale sostituito ad A avesse la stessa composizione atomica del resto del gruppo in cui è entrato, l'effetto finale sarebbe un'attività ottica pari a zero.



- Se una singola sostituzione fornisse un solo derivato, ma anche se due e tre sostituzioni fornissero un solo e stesso isomero chimico, allora saremmo costretti ad ammettere che i quattro atomi di A occupano i vertici di una struttura regolare tetraedro.
- **il concetto di carbonio tetraedrico era il risultato di argomenti di simmetria**

Ad esempio, l'acido lattico è derivato dal metano mediante sostituzione di tre atomi di idrogeno con i gruppi HO, COOH e CH₃ (come nell'articolo di Le Bel):



Era otticamente attivo così come lo erano i suoi derivati asparagina (mediante sostituzione dei due OH da NH₂) e acido aspartico (mediante sostituzione dell'OH con NH₂).



Jacobus Henricus van 't Hoff

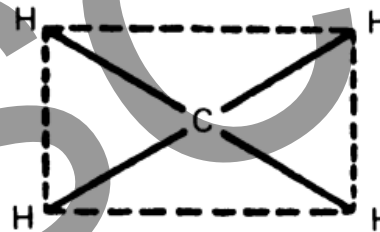
- Nacque a Rotterdam, Paesi Bassi, il 30 agosto 1852.
 - Terzo di sette figli, suo padre era Jacobus Henricus van 't Hoff Sr. era un medico.
- Contro la volontà di suo padre, scelse di studiare chimica.
 - Nel 1869 si iscrisse all'Università della Tecnologia di Delft nel settembre 1869 ottenne la laurea in tecnologo chimico nel 1871
 - Poi si iscrisse all'Università di Leida per studiare chimica.
- Studiò poi a Bonn, in Germania, con August Kekulé e a Parigi con Adolphe Würtz. Ha conseguito il dottorato sotto Eduard Mulder presso l'Università di Utrecht nel 1874.
- Morì all'età di 58 anni, il 1° marzo 1911, a Steglitz, vicino a Berlino, di tubercolosi.



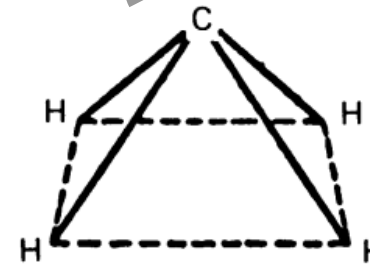
J. H. van't Hoff, Sur les formules de structure dans l'espace. Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles (Settembre 1874), 9, pp.445-454

*Sembra sempre più evidente che le formule costituzionali attuali siano incapaci di spiegare alcuni casi di isomeria; la ragione potrebbe essere il fatto che **abbiamo bisogno di una idea più precisa sulla reale posizione degli atomi***

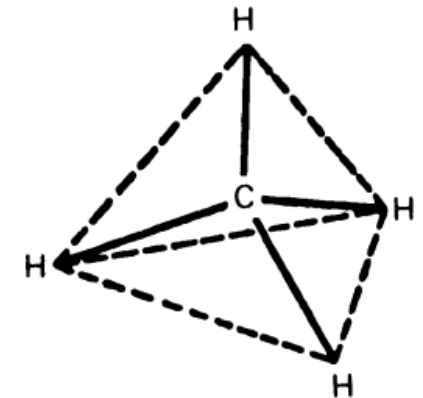
- **Propose che le quattro valenze di un atomo di carbonio fossero dirette verso i vertici di un tetraedro**, con l'atomo di carbonio al centro, basandosi sul numero di isomeri
- A partire dalle tre possibili disposizioni degli atomi del metano in cui i quattro atomi di idrogeno sono equivalenti



I



II

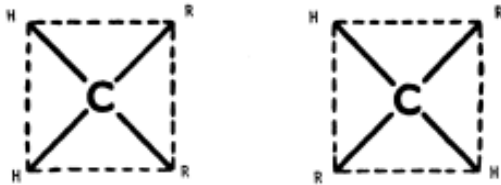


III

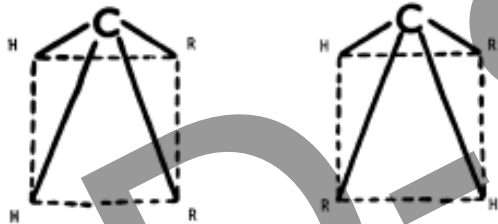
- Per un **derivato monosostituito**, CH_3R è stato trovato solo un isomero
 - Indipendentemente che R sia un atomo o un gruppo di atomi

Per un **derivato disostituito** CH_2R_2 , conosciamo un solo isomero

- se la molecola è planare, sono possibili due isomeri;



- se è piramidale, anche in questo caso ci sono solo due isomeri;



- se la molecola è tetraedrica, è possibile una sola forma.



Per i **composti tetrasostituiti** del tipo $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ sono noti solo due isomeri tetrasostituiti di metano

- se la molecola è planare, sono possibili tre isomeri;
- se è piramidale, sono possibili sei isomeri
- **se è tetraedrica, sono possibili solo due isomeri, uno speculare dell'altro.**

Questi risultati confermano che il modello per l'atomo di carbonio è quello tetraedrico.

Quando le quattro affinità dell'atomo di carbonio sono soddisfatte da quattro gruppi univalenti tra loro differenti, si ottengono due e non più di due tetraedri diversi, uno dei quali è l'immagine speculare dell'altro; non possono essere sovrapposti; abbiamo quindi a che fare con due formule strutturali isomeriche nello spazio

Composti non saturi di tipo etilenico

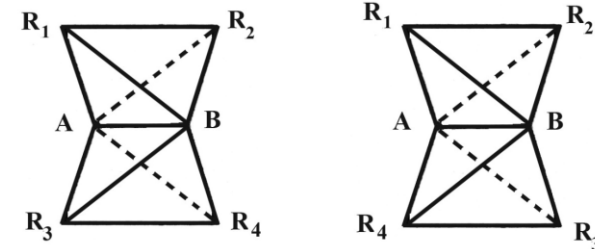
Le Bel : «Sostanze grasse a due atomicità libere»

Se i quattro atomi di idrogeno sono nello stesso piano [ossia identificando M, “radicale semplice o complesso”, come C=C], che è un caso possibile, allora non vi sarà nessun derivato trisostituito dotato di attività ottica; tuttavia non disponiamo di esempi ben studiati di derivati dall'etilene con tre sostituzioni, e perciò al momento presente non possiamo decidere questa questione.

- considerava il caso dell'etilene un problema aperto
- non offriva disegni o schemi grafici

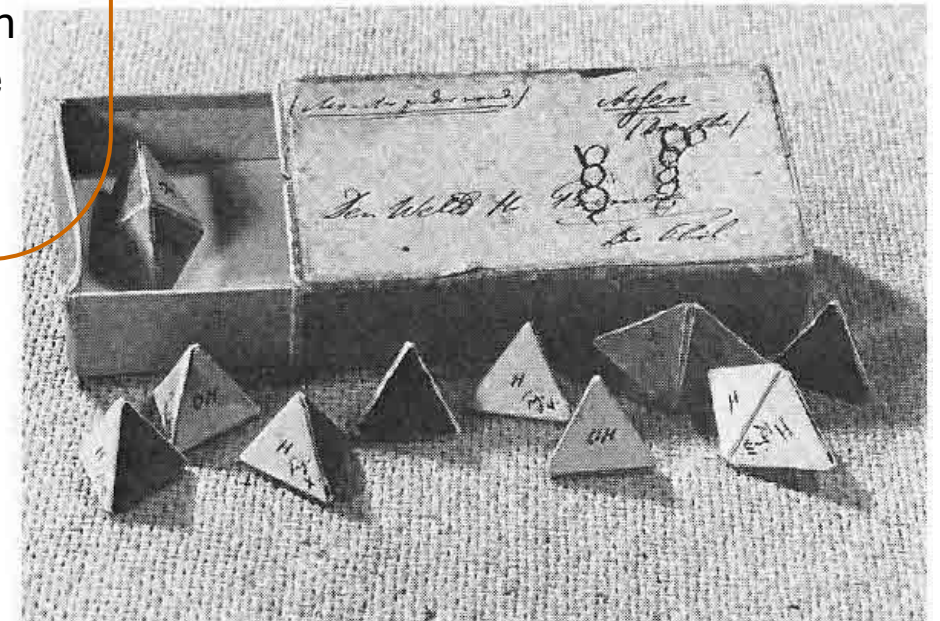
van't Hoff : «L'influenza del nuovo modo di rappresentazione sulle combinazioni con atomi di carbonio doppiamente legati»

Nel caso di un legame doppio, l'immagine consiste in due tetraedri che si toccano lungo un lato (fig.IX e X); A e B rappresentano i legami dei due atomi di carbonio, R1, R2, R3 e R4 i gruppi univalenti che saturano le affinità rimaste libere di questi atomi di carbonio.



- **Differenza nel linguaggio**
 - la valenza-affinità, caratterizzata da una direzionalità spaziale
- **Differenza nel concetto**
 - organizzazione spaziale degli atomi nelle molecola.
- La teoria di van't Hoff poneva l'enfasi sulle **formule come rappresentazioni strutturali**
- L'isomeria è una conseguenza necessaria della collocazione nello spazio delle affinità atomiche, aventi carattere direzionale.

- L'articolo venne tradotto in diverse lingue e fu molto conosciuto
- Fu accolto con entusiasmo da Wislicenus, che aveva isolato gli isomeri dell'acido lattico tra il 1863 e il 1873.
 - L'acido lattico fu il primo esempio concreto di un composto otticamente attivo che van't Hoff discusse.



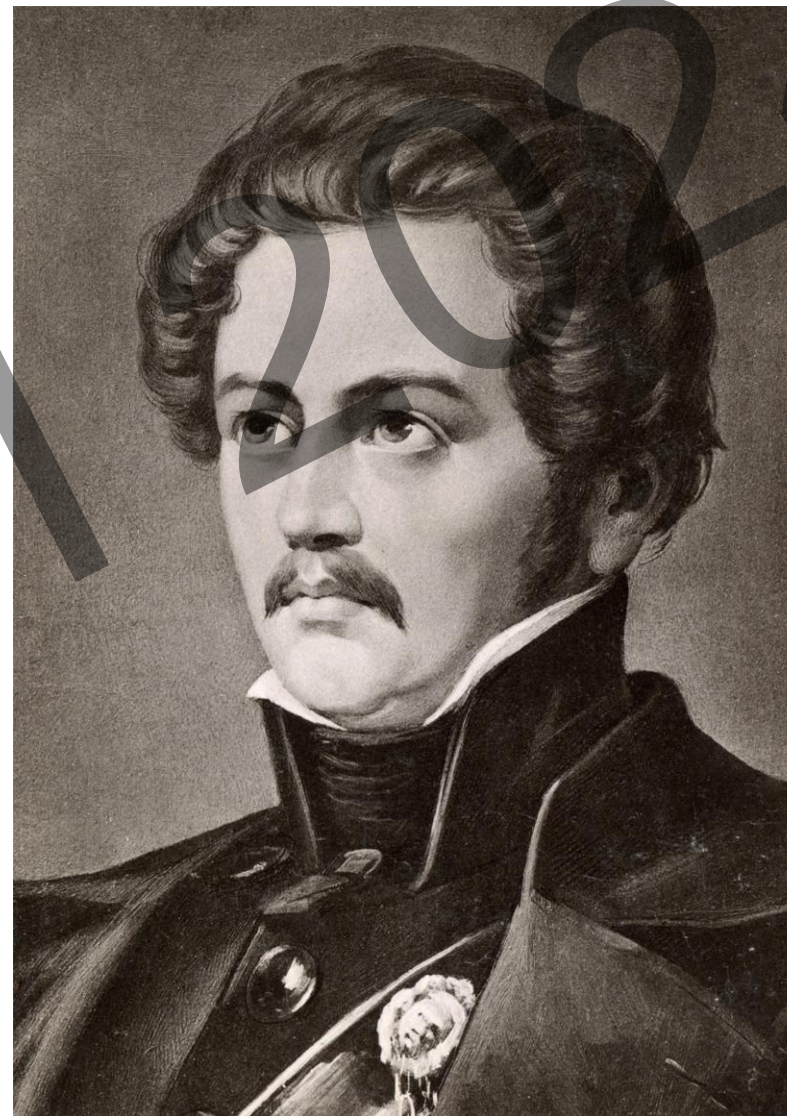
I composti aromatici

- Fino al 1840, la chimica organica era centrata sui composti alifatici.
- Hofmann (**1842**) e la classificazione dei composti aromatici: composti con rapporti C/H piccoli.
- Crescita dell'interesse nei composti aromatici dovuto alla produzione del gas illuminante da carbone fossile.
- Il problema dell'isomeria nei composti aromatici: sfide scientifiche.



Johann Wilhelm Koerner

- Nasce a Kassel, Assia, il 20 aprile 1839
- Studia al Politecnico di Kassel
 - Si diploma in ingegneria industriale nel 1858
- Studia chimica all'Università di Gießen con Hermann Kopp e Heinrich Will
 - Si laurea in chimica il 6 settembre 1860 *cum laude*



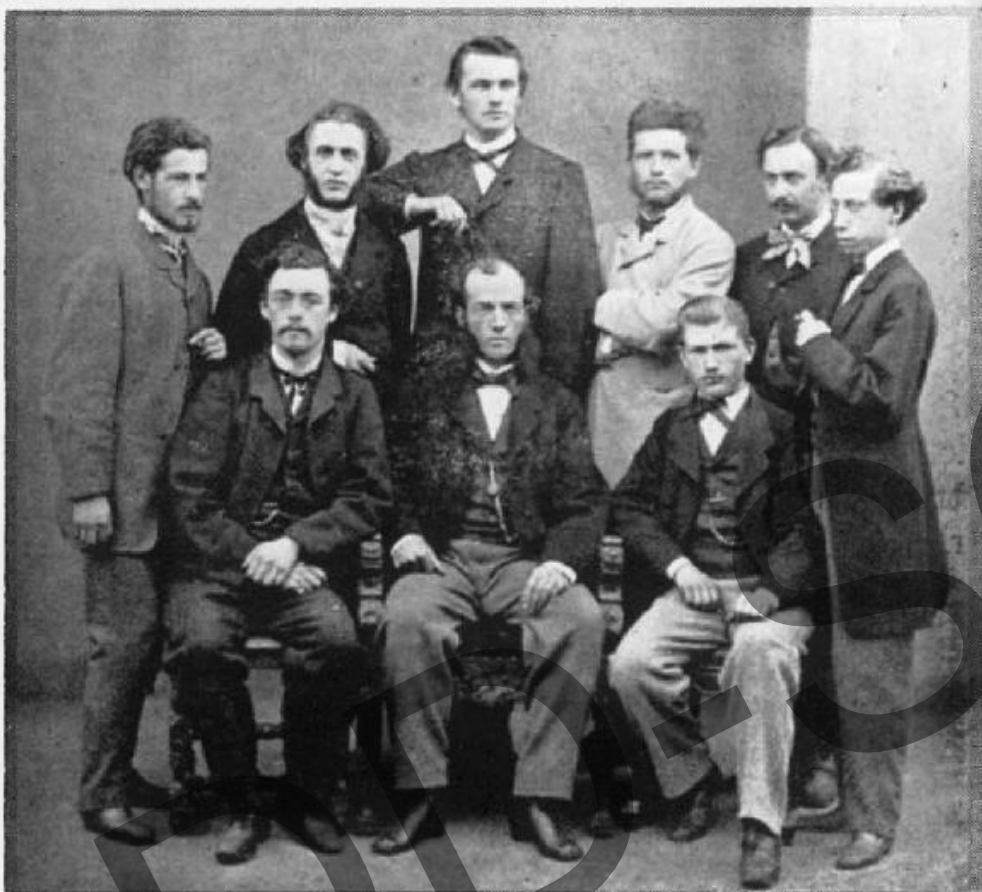


Figure 2. Kekulé with his assistants and collaborators at the time when he conceived the benzene theory. First row, left to right: Théodor Swarts, Kekulé, Carl Glaser. Second row: Auguste Mayer, Wilhelm Körner, Esch, Semmel, Behrend, and Ladenburg.

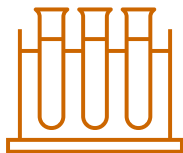
La formazione accademica

- Rimane a Gießen come assistente di Will fino al 1863
 - Abita con il fratello di Kekulé nella casa natale di Hofmann, "il calamaio"
- Nel 1864 è ammesso nel laboratorio di Kekulé a Gand
 - Collabora nella stesura del *Lehrbuch der organische Chemie*



Dalla biblioteca di Koerner presso l'Istituto Scientifico di Chimica e Biochimica "Giuliana Ronzoni" di Milano

- Nel 1865 è assistente di William Odling al St. Bartholomew's Hospital, Londra
- Ritorna a Gand come assistente privato e segretario di Kekulé



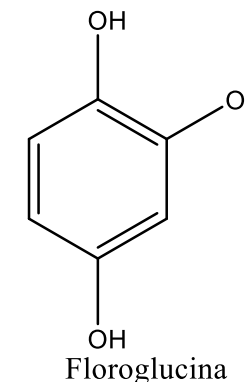
Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique (1867)

- In 20 pagine analizza i risultati raggiunti e individua obiettivi e modalità operative

W. Körner. Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique. Note préliminaire. (1867) Bulletins de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique, XXXIV, série 2, T. XXIV, p. 166-185.

Il progetto

Ammettiamo, fino a prova contraria, che i sei atomi di idrogeno della benzina abbiano lo stesso valore. È vero che questa ipotesi, se non contrasta con i fatti, non è ancora definitivamente accertata, ma devo già dire che è accessibile all'esperienza. Supponiamo ora di dimostrare che i tre derivati biidrossilici della benzina possono, mediante l'introduzione di un terzo gruppo HO generare la stessa benzina triidrossilata, floroglucina, per esempio. Sarà allora ovvio che in questo prodotto triidrossilato i tre residui OH devono occupare i posti uno, due e quattro. Infatti, solo questo gruppo di tre idrossili può riunire i tre derivati biidrossilati della benzina.



Le sostanze di eguale costituzione: le serie orto, meta e para

- Decide di utilizzare come prodotti di partenza derivati in cui il gruppo OH poteva essere aggiunto successivamente
 - Descrive una serie di trasformazioni e di prodotti che gli permettevano di stabilire l'identità di questi derivati
- Prepara dai tre isomeri dello iodofenolo, con potassa fusa, i tre derivati diidrossilati del benzene: idrochinone, resorcina e pirocatechina
- Le tre serie, nelle quali idrochinone, resorcina e pirocatechina hanno i loro termini corrispondenti, si distinguono con i prefissi **orto**, **para** e **meta** rispettivamente

$C_6H_4 \cdot I \cdot OH$	<i>Ortho-orthoiodophénol.</i>	<i>Para-paraiodophénol.</i>	<i>Méta-métaiodophénol.</i>
$C_6H_4SO_3H \cdot OH$	— —	<i>Acide phénolparasulfurique.</i>	<i>Acide phénolméta-sulfurique.</i>
$C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OH$	<i>Orthonitrophénol. (Isonitrophénol).</i>		
$C_6H_4OH \cdot OH$	<i>Hydroquinone.</i>	<i>Résorcine.</i>	<i>Pyrocat'èchine.</i>

Il riconoscimento all'Esposizione Universale di Parigi del 1867

- Kekulé nell'introduzione alla nota ricorda che *Les produits mentionnés dans la note font d'ailleurs partie d'une collection que M. Korner a exposée à Paris, collection qui a beaucoup attiré l'attention des savants de tous les pays, et qui a valu à notre jeune savant la médaille d'argent. C'est assez dire que les substances exposées sont d'une beauté tout à fait exceptionnelle*



<https://www.robertopoetichimica.it/>



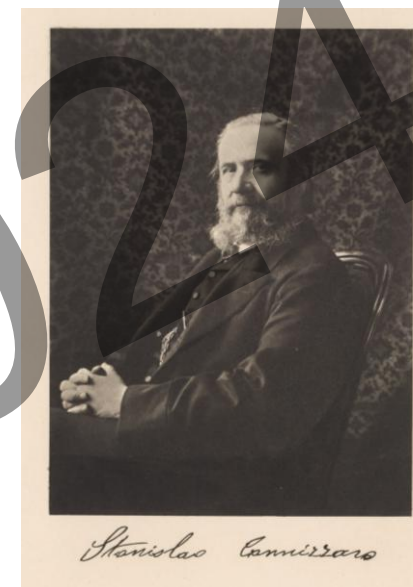


La scuola chimica palermitana

- Dopo il rettorato, Cannizzaro desiderava mantenere il prestigio internazionale del suo laboratorio.
- Lieben e Naquet, collaboratori di rilievo, avevano lasciato Palermo, creando difficoltà per il laboratorio.

La Lettera di Lieben del 30 settembre 1867

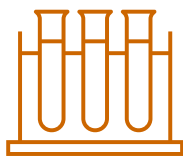
- *Kekulé mi disse che l'eccellente suo assistente Koerner deve secondo il consiglio dei medici passare l'inverno in un clima più mite, e sarebbe contento a trovare un posto di assistente a Palermo.*
- Sottolinea: l'ampia esperienza come assistente presso Will e Kekulé; l'abilità nella preparazione di composti, riconosciuta all'Esposizione di Parigi; la conoscenza approfondita della serie aromatica e delle teorie di Kekulé; conoscenza delle lingue (tranne italiano)





L'arrivo di Koerner a Palermo

- Koerner arriva a Palermo nel dicembre 1867
- Nominato primo preparatore nel Gabinetto di Chimica, con Campisi come vicedirettore.
- L'organico includeva Domenico Amato, Emanuele Paternò e Bernardino Salemi.
- Koerner impiegò del tempo per migliorare la salute e imparare l'italiano
- Inizialmente comunica in francese con Cannizzaro e in tedesco con Paternò.

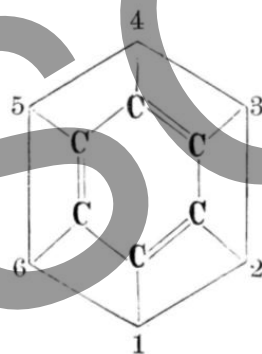


Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche (1869)

W. KÖRNER, Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche (1869) Giornale di Scienze Naturali ed Economiche, 5, p. 212 – 256.

La memoria sul Giornale di Scienze Naturali ed Economiche

- Introdotta da Cannizzaro, conteneva un'analisi della teoria di Kekulé
- Ammette l'equivalenza dei sei atomi di idrogeno perché, anche se non era ancora stata dimostrata sperimentalmente, non esistevano prove contrarie.



NUMERO DEGLI ATOMI D'H SOSTITUITI	NUMERO DELLE MODIFICAZIONI	POSTI DEGLI ATOMI D'H SOSTITUITI
Uno	Una	1
Due	Tre	1, 2 — 1, 3 — 1, 4
Tre	Tre	1, 2, 3 — 1, 2, 4 — 1, 3, 5
Quattro	Tre	1, 2, 3, 4 — 1, 2, 4, 5 — 1, 3, 4, 5
Cinque	Una	1, 2, 3, 4, 5
Sei	Una	

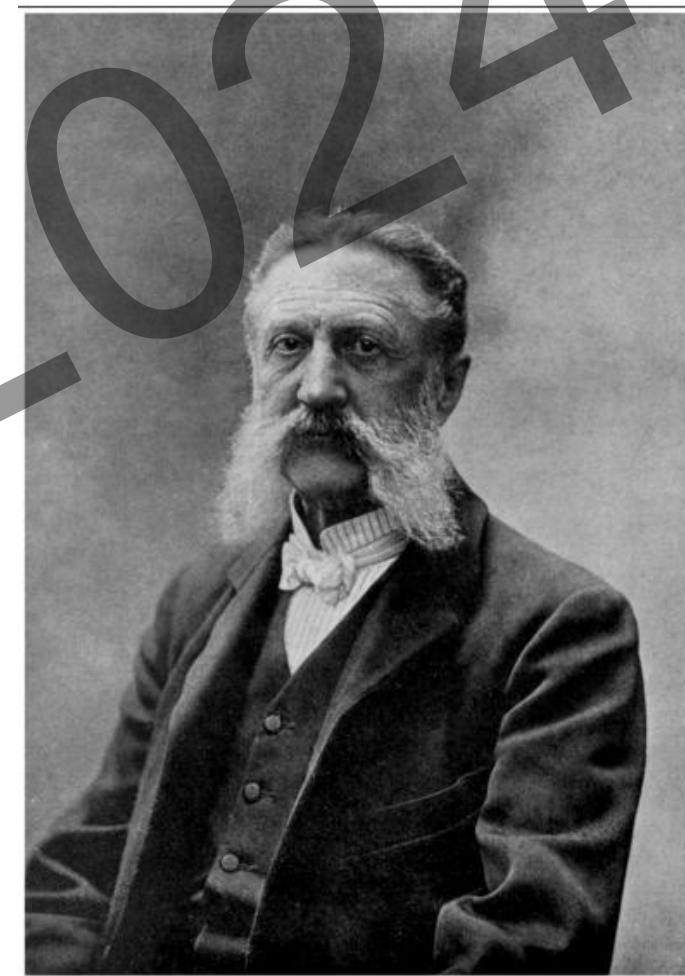


Il trasferimento a Milano

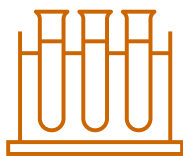
- Nel 1869, Cannizzaro raccomanda Koerner per una cattedra.
- Nel 1870, Koerner viene indicato come professore di Chimica Organica alla Scuola Superiore di Agricoltura di Milano, su richiesta di Francesco Brioschi.
 - La chimica era considerata essenziale per la comprensione della fisiologia vegetale e animale.

Le difficoltà di Koerner a Milano

- A Milano, le condizioni non furono quelle sperate: le stanze dell'ex convento agostiniano di via Marsala necessitavano di ristrutturazioni per diventare un laboratorio moderno.
- La sua salute peggiorò significativamente, costringendolo a lunghi periodi di riposo e rendendo difficile persino scrivere.



Wilhelm Koerner



Studi sull'isomeria delle così dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio (1874)

- In circa 150 pagine, presentò il suo metodo per la determinazione del luogo chimico, noto come "metodo di Koerner" o "orientamento assoluto".

W. KÖRNER, Studi sull'isomeria delle così dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio (1874) Gazzetta Chimica Italiana., vol. IV, p. 305-447.

Gli obiettivi

- **Revisione dei risultati sperimentali:** considerando che le conoscenze precedenti sull'isomeria erano limitate.
- Fornire il laboratorio d'una raccolta di sostanze per le esercitazioni
- **Nuova soluzione per il problema dei luoghi** indipendente dalla costituzione di molecole complesse

Metodologia

- Propone il metodo della trasformazione di isomeri bisostituiti in trisostituiti, utilizzando preferibilmente le bibromobenzine *presentando queste minori difficoltà nelle esperienze.*
- Prepara una serie completa di prodotti trisostituiti e ne studia le relazioni, per ottenere una soluzione certa ed efficace al problema della disposizione degli atomi.

La sintesi di 126 nuove sostanze

[...] benché mi sarebbe facile trovare la mia priorità delle rispettive scoperte [...] credo nullameno opportuno fare esplicita dichiarazione di rinunziarvi del tutto, [...] essendo più che desiderabile, che tutti i fatti che vi si riflettono, siano al più presto possibile ed in modo definitivo spogliati da ogni osservazione erronea.

La nomenclatura

[...] in nessun modo va attribuito ai derivati orto, meta e para la rispettiva posizione 1 2, 1 3, e 1 4 proposto da Fittig [...] Del resto **io credo che per i derivati a 6 atomi di carbonio sia ormai già venuto il tempo di abbandonare completamente i prefissi orto, meta e para, e che sia loro da sostituire senz'altro la indicazione diretta della posizione dei gruppi sostituenti.**

Regole di orientazione dei sostituenti

- Riassume l'influenza esercitata dalla natura dei gruppi sostituenti nella trasformazione dei composti monosostituiti in bisostituiti.
- Riporta le regole di orientazione dei gruppi per la sintesi dei composti aromatici

La prova definitiva della struttura del benzene

- Si ebbe nel 1928.
- In una nota a pagina 122 di Nature, Kathleen Y. Lonsdale (1903 - 1971) riporta, a seguito dell'analisi degli spettri diffrattometrici dei raggi X dell'esametilbenzene *certain definite and fundamental conclusions concerning the symmetry and form of the benzene ring.*

I prodotti di Koerner

- Un anno dopo la morte di Koerner la Regia Scuola Superiore di Agricoltura passò dalla vecchia sede di via Marsala (ex convento agostiniano) alla nuova sede di Città degli Studi.
- La collezione di Milano, conservata in casse fino agli anni Settanta del Novecento (informazioni ricevute oralmente dal prof. Lucio Merlini), recentemente sistemata nelle vetrine
- La collezione di Palermo fu catalogata dal prof. Paoloni nel 1989.



2024

Dipartimento di Scienze per gli
Alimenti, la Nutrizione e l'Ambiente
(DeFENS)

Università degli Studi di Milano

Leonardo Scaglioni, Angela Bassoli,
Gigliola Borgonovo e Stefania Mazzini.



DD-SC

Collezione museale di Chimica “E. Paternò”

Dipartimento di Fisica e Chimica “E. Segrè”
dell’Università di Palermo