



Anno di fondazione 1824

Appunti di storiografia chimica[†]

Giorgio Montaudou [1]*

[1] Professore emerito Università di Catania, socio emerito dell'Accademia Gioenia

Riassunto

Benché in passato, Fisica, Chimica e Biologia siano state coltivate come discipline separate, attualmente esse si presentano largamente integrate e sarebbe difficile stabilirne un confine netto. Di contro, si possono facilmente individuare alcuni dei maggiori contributi di ciascuna disciplina al progresso generale della scienza. Così, fra i maggiori successi della Chimica possiamo includere la sintesi in vitro di un numero enorme di composti, il Sistema periodico, l'architettura molecolare, le macromolecole, la biochimica. Sono qui descritti alcuni aspetti salienti dello sviluppo della teoria chimica e della sua storia, a partire dal cambio paradigmatico di Lavoisier e Dalton, fino alla teoria strutturale, alla falsificazione del mito del vitalismo, alla teoria quantistica del legame chimico.

Parole chiave: *sintesi, sistema periodico, architettura molecolare, macromolecole, biochimica*

Summary

Notes on chemical historiography

In the past, Physics, Chemistry and Biology have been developed as separate disciplines. Today instead, they are largely integrated and it would be indeed difficult to establish a sharp boundary among them. On the contrary, one can easily recognize the main contributes of each discipline to the general progress of science. Among the major achievements of Chemistry we can enlist the in vitro synthesis of a huge number of molecules, Periodic Table, molecular architecture, macromolecules, biochemistry. The text below discusses some of the major aspects of the development of the chemical theory and of its history, starting from the paradigmatic change of Lavoisier and Dalton, up to the structural theory, to the falsification of vitalism, to the quantum theory of the chemical bond.

Key words: *synthesis, periodic table, molecular architecture, macromolecules, biochemistry*

1 Introduzione

La Scienza irrompe nella storia moderna con la rivoluzione cosmologica. Si parte da Copernico, Galilei e Keplero che distruggono il mito del geocentrismo. Si continua con Newton e

[†]Nota presentata dal socio emerito prof. G. Montaudou nell'Adunanza pubblica del 23 novembre 2018

*e-mail: montaudou@alice.it

Kant/Laplace che distruggono (con le leggi inerziali) il mito del motore immobile che muove gli astri. Si prosegue col Big Bang e i processi stellari che spiegano l'origine dell'universo e distruggono il mito dell'ordine.

Quattro secoli di scienza hanno rivoluzionato credenze antiche e millenarie. Oggi sappiamo di vivere in un Universo caotico, dominato da processi spontanei in cui gli astri nascono e muoiono, in cui le forme dell'energia e della materia sono soggette a trasformazione, ad aggregazione, ad evoluzione. Alla credenza antica di un Universo statico e perfettamente ordinato, si sostituisce un Universo dinamico e disordinato, si postula la nascita spontanea della materia. L'impatto rivoluzionario delle investigazioni scientifiche è dovuto al fatto che in esse c'è un intervento diretto e attivo del ricercatore sul fenomeno al fine di costruire un rapporto causa-effetto. Questo rende possibile la conoscenza.

Uno dei maggiori compiti della pratica scientifica consiste nella elaborazione di metodiche e di algoritmi per il trattamento dei dati sperimentali, così da stabilire regole generali (leggi), il cui campo di validità può essere limitato da fattori di scala. Occorre poi elaborare un sistema coerente, il formalismo, che caratterizza ogni disciplina. Nel tempo, si sono venuti sviluppando un certo numero di linguaggi atti a rappresentare e concettualizzare campi omogenei di conoscenze. Questi campi, unitamente ai formalismi, identificano le discipline scientifiche odierne.

La scienza moderna è galileiana, ed è all'interno di questo paradigma che si trovano le proposizioni che specificano l'essenza delle teorie scientifiche e la loro funzione. Una prima proposizione è che una teoria scientifica è tanto più utile quanto più essa risulta falsificabile. In questa affermazione si pone l'accento sul fatto che una teoria che non può essere sottoposta a verifica (e quindi non può essere falsificata) non ha valore scientifico, ma appartiene piuttosto al tipo di affermazioni dogmatiche, di cui la teologia è un esempio. Un'altra proposizione definisce l'utilità di una teoria scientifica in funzione degli esperimenti che essa riesce a far immaginare ai ricercatori.

Queste due proposizioni sottolineano il carattere meramente strumentale che viene correntemente attribuito alle teorie scientifiche. Il ricercatore non si pone il problema di avere a che fare con teorie vere o false; esse sono soltanto mezzi per accumulare conoscenze. Ciò rende conto del perché le teorie vengono abbandonate così di frequente ed altre vengono proposte senza troppi timori reverenziali. I compiti assegnati alle teorie scientifiche dal modello corrente sono quelli di contribuire a produrre fatti sperimentali ben riproducibili. Le teorie servono ad indicare quali sono gli esperimenti più interessanti da fare; le interpretazioni che queste propongono vanno accantonate non appena si rivelano in contrasto con i fatti osservati. La cosa importante non sono le teorie o le interpretazioni, la cosa che conta è l'acquisizione di nuove conoscenze, anch'esse soggette a controlli sperimentali.

Come si faccia a produrre dei fatti sperimentali veramente validi è stato ben codificato da Galileo: i fatti debbono essere raccolti con il metodo corretto e debbono risultare riproducibili. Solo a queste condizioni gli eventi accertati divengono delle vere e proprie conoscenze scientifiche e costituiscono il vero prodotto dell'attività scientifica.

Negando alle teorie valore euristico e spostando tutta l'importanza della scienza nella acquisizione dei fatti sperimentali certi e ripetibili, la scienza galileiana ha fatto dei dati sperimentali riproducibili la nuova verità assoluta. Questo è un fatto di importanza capitale, il cui valore viene spesso sottovalutato nelle discussioni sulla conoscenza, in cui si parla a torto di fine delle certezze.

Una volta acquisiti, i dati sperimentali costituiscono un punto fermo. Non sono più da mettere in discussione. Il compito della ricerca scientifica è quello di estendere il campo di questi dati, e le teorie scientifiche aiutano a produrre i dati più utili. Di per sé, i dati sperimentali significano poco. Il loro elenco può essere noioso come un elenco telefonico. Ma quei dati permettono di falsificare teorie su teorie e, alla lunga, permettono di dare una risposta compiuta a problemi conoscitivi che l'uomo si è posto da sempre. E' infatti sui dati sperimentali acquisiti col metodo galileiano che si fondano la nuova cosmologia e la moderna evoluzione biologica. Il fatto che le conoscenze in merito non siano complete, che dobbiamo imparare ancora molto, non inficia la validità delle acquisizioni di base.

Analizzando la struttura delle discipline scientifiche, si trova che ciascuna di esse si basa su un formalismo, che è il risultato dell'elaborazione e dello sviluppo della disciplina stessa. L'applicazione delle regole del formalismo permette dedurre gli oggetti ed i fenomeni compresi in una determinata disciplina e inoltre di fare previsioni sull'esistenza di altri oggetti. Per esempio, l'elaborazione del formalismo chimico ha portato a predire l'esistenza e la possibilità di sintetizzare milioni di nuovi composti. Esso descrive alcune proprietà della materia in modo specifico e deve essere usato in tutte le trattazioni che hanno a che fare con la struttura chimica e la reattività dei materiali. Se vogliamo descrivere la disposizione spaziale degli atomi presenti in due composti chimici isomeri, occorre rappresentarli con le loro formule strutturali chimiche. Così pure, il formalismo fisico-matematico permette, attraverso il metodo combinatorio, di ottenere nuove equazioni che descrivono le proprietà della materia. Il formalismo chimico ha origini più recenti di quello fisico-matematico, ma è altrettanto sviluppato. Esso costituisce uno strumento di indagine fondamentale (nel senso che non è riducibile) nel panorama delle discipline scientifiche. E' attorno ad esso che si è sviluppata la chimica così come oggi la conosciamo.

Lo sviluppo di un formalismo non deve essere confuso con il rafforzarsi di una teoria scientifica. Esso rappresenta la fase di organizzazione logica delle conoscenze acquisite. Questo processo ha la duplice funzione di selezionare le conoscenze significative e omogenee, e di creare uno strumento che abbia carattere di controllo e di predizione. Il formalismo assume così il carattere di un operatore logico che agisce all'interno delle varie discipline, permettendo di progettare nuove esperienze e di esplorare le proprietà degli oggetti di cui la disciplina si occupa.

I progressi scientifici negli ultimi tre o quattro secoli sono stati così drastici da causare una rapida successione di cambiamenti nei modelli teorici usati per descrivere i fenomeni osservati e razionalizzare le conoscenze scientifiche acquisite. Gli oggetti reali ed i fenomeni che costituirono l'oggetto della ricerca chimica nel passato, vengono oggi identificati e sperimentati con metodiche del tutto diverse. Nessun chimico oggi ha bisogno di usare l'eudiometro di Volta per studiare la composizione e le proprietà dei gas, nessuno ha bisogno di dimostrare che la combustione è un fenomeno di ossidazione, nessuno deve decomporre con vari metodi un composto chimico per accertarne la struttura e la composizione. Il risultato è che gli scienziati odierni fanno fatica ad orientarsi nella storia della scienza e nelle metodiche un tempo impiegate, a capire le linee di pensiero che hanno permesso lo sviluppo scientifico. Non è facile trovare uno scienziato che abbia letto i testi di base della sua disciplina. Ci sono zoologi che non conoscono la teoria della "panspermia" perché quando questa idea di Darwin si è rivelata errata, è stata emendata dalla teoria neodarwinista e non si trova nei manuali su cui si forma lo specialista odierno.

I manuali, fatti per istruire specialisti, sono testi dogmatici, acritici e ovviamente antistorici. Lo scopo dell'approccio logico alla scienza è di presentare allo studioso il maggior numero possibile di nozioni scientifiche corrette e coerenti, ma il rischio che si corre è quello di trasformare i testi in manuali acritici. Accanto al manuale, è utile coltivare un approccio critico alla storia della scienza. Chiedersi il perché ci si è occupati di un certo problema ci dice da dove si è partiti, delle difficoltà incontrate per conquistare conoscenze che oggi ci sembrano ovvie.

2 Il cambio del paradigma in chimica

Il cambio del paradigma in fisica è divenuto famoso perché esso fu legato alla modifica della meccanica celeste, e questa era legata a credenze religiose. L'abbandono dell'ipotesi tolemaica e l'affermarsi di quella copernicana ad opera di Galilei e Keplero, lungi dall'essere dibattute soltanto fra specialisti nelle accademie o nelle aule universitarie, coinvolsero tutto il mondo filosofico e teologico, e quegli eventi furono davvero clamorosi.

Non meno clamore suscitavano le scoperte di Newton sul moto inerziale dei corpi celesti che portarono all'abbandono della necessità di postulare un primo motore immobile per vincere l'attrito e muovere i pianeti, ipotesi che stava alla base del vecchio paradigma aristotelico. Ciò permise di completare il cambio paradigmatico nella meccanica celeste.

Al contrario, il cambio di paradigma in chimica è avvenuto quasi in silenzio. Se ne è parlato così poco che la sua rilevanza rischia di essere sottaciuta. L'abbandono della teoria del flogisto non era rilevante dal punto di vista filosofico e teologico, e così la rivoluzione di Lavoisier e di Dalton, e i successivi sviluppi del paradigma chimico, non suscitavano clamori presso il grande pubblico. Tuttavia, la scoperta che gli oggetti reali sono costituiti da atomi portatori di proprietà fisiche e chimiche è una grande conquista moderna.

La teoria di Dalton aprì la strada alla ricerca delle tecniche necessarie a distinguere fra atomi, miscele, composti chimici; così venne costruito il nuovo formalismo chimico. Infatti, gli atomi vennero pensati come corpi che non potrebbero essere ulteriormente divisi senza perdere le loro proprietà chimiche. Ciò non esclude l'esistenza di particelle subatomiche, che però non possiedono proprietà chimiche. Infatti, la successiva scoperta dell'elettrone e quella della radioattività, subito riconosciuta come reazione spontanea di decomposizione degli atomi, non richiesero il ribaltamento della teoria di Dalton. Al modello atomico venne semplicemente aggiunta una teoria che prima mancava e che tratta dei nuovi fenomeni osservati a livello subatomico. Le particelle elementari, la trasformazione nucleare e la fissione atomica possono benissimo coesistere con i fenomeni chimici in cui gli atomi mantengono la loro individualità e si comportano come indivisibili.

La contestazione decisiva del vecchio paradigma avvenne sulla interpretazione del fenomeno della combustione, che Aristotele vedeva come "decomposizione" delle sostanze negli "elementi" di cui erano formate, mentre Lavoisier (1775) dimostrò che si tratta di un processo di "combinazione" dei metalli con l'ossigeno dell'aria. Per dimostrare questo, Lavoisier dovette "riscoprire" l'ossigeno, cioè spiegare la sua funzione nella combustione e nella respirazione.

Il fatto che Lavoisier abbia dimostrato che il mitico flogisto è soltanto una entità immaginaria, viene spesso raccontato come un aneddoto per mostrare quanto ingenuo fossero le prime concezioni scientifiche. Di contro, la teoria del flogisto aveva una sua validità e permise di collegare tutta una serie di fenomeni di ossidazione che in precedenza erano rimasti slegati, privi di una teoria generale.

E' proprio l'abbandono della teoria del flogisto che costituisce l'inizio del cambio di paradigma in chimica. La dimostrazione che il flogisto non esisteva, portò subito a rivedere tutta la teoria della struttura della materia fino ad allora imperante.

La rivoluzione di Lavoisier consisté nello stabilire la legge della conservazione della massa materiale nelle reazioni chimiche. Da allora, cominciò la chimica moderna. E' da rimarcare che la legge della conservazione della massa vale solo per le reazioni chimiche (causate da scambi di elettroni, con poco dispendio di energia), mentre nelle reazioni nucleari la massa non si conserva e si osservano talvolta cospicui difetti di massa e sviluppo di grandi quantità di energia.

3 Costituzione chimica e architettura molecolare

La chimica non esisteva nel mondo antico. Vi era la difficoltà di costruire una teoria sulla struttura della materia facendo esclusivo riferimento ad oggetti macroscopici. Aristotele si era posto il problema della materia, delle sue proprietà e delle sue trasformazioni, ma l'aveva impostato sulla base dei "principi". Egli non era nuovo a questo tipo di assunti arbitrari, che mescolava ai suoi modelli scientifici per fare tornare i conti. Basti ricordare i tanti "principi" che derivarono dalle sue teorie (la quintessenza, la forza vitale, la pietra filosofale, l'elisir di lunga vita, il flogisto). Ciò ebbe come conseguenza il diffondersi delle credenze alchemiche medievali sulla trasformazione dei metalli in oro col "principio" della pietra filosofale. Il lungo cammino della chimica ha permesso di trasformare i primi simboli fantasiosi usati dagli alchimisti nelle formule strutturali, autentiche icone della realtà. L'alchimia medievale usava dei simboli assai simili a quelli degli antichi greci per indicare gli elementi ed i composti chimici. Si trattava di semplici disegni che non davano alcuna informazione sulla struttura degli oggetti cui si riferivano.

L'alchimia nacque assumendo per vera la teoria aristotelica della struttura della materia. Se le proprietà dei corpi vengono dai "principi", per ottenerne la trasformazione basterà cambiare i

“principi” mediante opportuni agenti (pietra filosofale, elisir). L'alchimia traeva la sua forza anche da un'altra teoria medievale, quella della maturazione dei minerali che avviene nel seno della Terra, fino a raggiungere la maturazione trasformandoli in oro. Si immaginava così una analogia col mondo vivente, dove gli individui crescono e si trasformano in forme adulte. Bisogna però riconoscere che, nonostante le tante teorie errate, la fornace degli alchimisti permise l'accumulo di molte nozioni chimiche, di tecniche di preparazione dei composti e degli elementi, le trasformazioni dei corpi furono studiate e classificate.

La teoria atomica di Dalton (1804) permise di superare i simboli alchemici usando gli atomi per costruire le prime rappresentazioni delle molecole più semplici. Berzelius riuscì ad abbandonare la descrizione simbolica dei composti, proponendo una prima teoria della struttura della materia in cui comparivano esplicitamente gli atomi. Egli adottò le lettere dell'alfabeto per individuare i vari elementi e introdurre una prima notazione (teoria duale) per descrivere la composizione delle molecole. Molte erano le lacune di conoscenza nella chimica dell'epoca, a partire dalle incertezze sperimentali circa il valore da attribuire ai pesi atomici dei vari elementi.

Non è che prima di Lavoisier e Dalton mancassero del tutto le cognizioni e le teorie chimiche, ma queste erano spesso intrise di credenze metafisiche che non permettevano di sviluppare una disciplina veramente scientifica. Tipica di questo periodo è la teoria del flogisto (1660). In presenza di un fenomeno che non si riusciva a comprendere (l'aumento di peso dei metalli durante la loro combustione), si ipotizzava l'esistenza di un ente immaginario (il flogisto, principio del fuoco), che aveva la straordinaria proprietà di avere un peso negativo. Durante la combustione, il flogisto veniva perso dai metalli causando l'aumento di peso osservato.

La ragione della maggiore difficoltà nella sperimentazione in chimica, sta nel fatto che essa comporta ipotesi e osservazioni su oggetti submicroscopici: atomi e molecole. Una teoria relativa alla struttura degli oggetti submicroscopici era necessaria affinché la costituzione dei materiali reali potesse essere appropriatamente descritta. Nel secolo XVIII non si distingueva fra singoli composti e miscele, fra elementi, atomi e molecole. Il grande balzo cominciò con la scoperta dell'ossigeno e delle sue funzioni (Scheele, Priestley, Lavoisier). Si disse allora che Lavoisier era stato aiutato dal suo assistente: una bilancia di precisione. La legge della conservazione della materia nelle reazioni chimiche fece capire che gli atomi rimanevano inalterati anche se coinvolti in reazioni che comportano scambi molecolari. Dalton (1804) fu lieto a trarre le conseguenze della straordinaria scoperta e precorrendo i tempi, propose la sua teoria atomica. Sono gli atomi gli attori primi nelle reazioni chimiche, sono loro che combinandosi danno luogo agli infiniti composti chimici. Applicando la stechiometria, Dalton fu in grado di formulare le leggi delle combinazioni chimiche.

La teoria atomica funzionava bene, spiegando l'esistenza di serie di composti in cui un certo atomo entra sempre con lo stesso peso. Tuttavia, le evidenze non erano tutte così chiare. Dalton andò incontro ad obiezioni teoriche ed anche a evidenze sperimentali che sembravano in contrasto con la sua teoria. Il punto debole era che non si aveva nessuna prova diretta dell'esistenza degli atomi. Ciononostante, l'applicazione della teoria di Dalton semplificava di molto i problemi dell'analisi elementare. I chimici decisero, quindi, di assumerla come vera, senza dover necessariamente credere all'esistenza reale degli atomi. Si sviluppò così in chimica uno “strumentalismo” che durò per tutto il secolo XIX, fino a quando si poté stabilire con sicurezza che gli atomi esistono veramente e che la loro combinazione dà luogo alla formazione delle molecole più varie e complesse.

Oggi disponiamo di tecniche raffinate che permettono di “vedere” sia gli atomi che le molecole e può risultare difficile comprendere il perché della ostilità dei chimici ad accettare la teoria di Dalton. Vi era allora un forte pregiudizio contro le teorie che si basano su oggetti non osservabili (positivismo). L'esempio del flogisto era ancora ben vivo fra i chimici. Inoltre, le tecniche di misura allora disponibili erano a dire poco rudimentali e imprecise e causavano errori notevoli nella determinazione dei pesi atomici.

Accettare la teoria atomica comportava anche il problema di dovere spiegare una misteriosa proprietà degli atomi, “la valenza”, cioè la capacità intrinseca di ogni atomo di legarsi ad un cer-

to numero di altri atomi. Tuttavia, la valenza non è sempre costante per uno stesso atomo, che sembra volerla variare capricciosamente mostrando differenti gradi di combinazione con gli altri atomi. Inevitabilmente, la teoria era incompleta. La principale evidenza che apparentemente contraddiceva la teoria atomica di Dalton, veniva dagli esperimenti sui gas. Questi ultimi erano stati attentamente studiati fin dai tempi di Boyle che ne aveva definito le proprietà elastiche, ossia il recupero delle dimensioni iniziali, osservato dopo la compressione. Volta aveva costruito l'eudiometro, uno strumento oggi dimenticato ma rivoluzionario all'epoca, che faceva uso della pila per fare scoccare una scintilla entro un'ampolla riempita di due o più gas, dando così luogo alla formazione di nuovi composti. L'eudiometro permette di misurare i volumi dei gas reagenti e quelli dei prodotti, e Gay-Lussac (1810) poté concludere che i suoi risultati falsificavano la teoria di Dalton. Infatti, Gay Lussac dimostrò che: $1\text{ vol H} + 1\text{ vol Cl} = 2\text{ vol HCl}$, mentre secondo Dalton si doveva formare 1 volume di HCl.

Il conflitto venne sanato dall'ipotesi di Avogadro (1811), che confermò l'ipotesi atomistica supportandola con le evidenze circa l'esistenza e le proprietà delle molecole. Secondo la teoria di Avogadro i gas elementari esistevano allo stato molecolare biatomico, quindi: $1\text{ vol H}_2 + 1\text{ vol Cl}_2 = 2\text{ vol HCl}$. Questo spiegava l'esperienza di Gay-Lussac e la riconciliava con l'ipotesi atomica di Dalton.

Avogadro assunse che i pesi atomici delle sostanze gassose dovevano essere la metà dei loro pesi molecolari. Egli fu così in grado di correggere le formule di molti composti chimici gassosi: per l'etilene C_2H_4 invece di CH ; per il metano CH_4 invece di CH_2 . Tuttavia, il salto era troppo grande perché il mondo chimico di allora potesse assorbito velocemente. La teoria molecolare di Avogadro non fu subito accettata, anche a causa delle anomalie riscontrate sulla parziale dissociazione allo stato gassoso di alcuni composti (PCl_5). La mancata comprensione di questo fenomeno causò confusione fra pesi atomici e pesi molecolari, e ritardò il progresso della chimica moderna fino alla comparsa di Cannizzaro.

Il mondo chimico era confuso dai dati in apparenza contraddittori che si andavano accumulando circa i pesi atomici e molecolari delle sostanze effettati tramite il metodo della densità di vapore. Passarono così quasi 40 anni di confusione, anni in cui ciascuna scuola faceva arbitrariamente le sue scelte in materia di pesi atomici, fino al lavoro di Cannizzaro (1858). Questi fu in grado di correggere gli errori che prevenivano una non corretta applicazione del principio di Avogadro, ed arrivò a definire un nuovo sistema di calcolo dei pesi atomici mediante l'impiego comparativo dei metodi di misura della densità di vapore, dei calori specifici e dell'isomorfismo. La ratifica delle conclusioni a cui era pervenuto Cannizzaro si ebbe al congresso di Karlsruhe (1860), che stabilì finalmente le moderne definizioni di atomo e di molecola.

Volta (1800) aveva scoperto la pila e Davvy (1801) immediatamente la applicò all'elettrolisi dei sali fusi, isolando tutta la serie dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi. Faraday, il geniale allievo di Davvy, aveva dimostrato che la stessa quantità di elettricità è necessaria per decomporre quantità chimicamente equivalenti di differenti elettroliti. Tuttavia, la natura corpuscolare dell'elettricità e dell'elettrone, rimasero nell'ombra per più di 60 anni. Bisognò aspettare altre evidenze sperimentali circa l'esistenza dell'elettrone e che si cominciasse a speculare sulla sua funzione all'interno dell'atomo. Senza la comprensione del ruolo dell'elettrone non si poteva capire la natura del legame chimico, e quindi il problema della valenza rimase a lungo indefinito, al pari di quello dell'esistenza stessa degli atomi.

Durante il XVII e XVIII secolo la sperimentazione si era intensificata, ma questa era rimasta ancorata e guidata dal vecchio paradigma, e i dati erano quindi da reinterpretare. Dopo la rivoluzione di Lavoisier, i chimici si ritrovarono all'improvviso con un enorme numero di fatti sperimentali da valutare. La loro reinterpretazione e razionalizzazione dovevano poi portare ad una nuova classificazione dei fenomeni. Questa classificazione non fu una mera operazione descrittiva, ma rappresentò al contrario uno stadio di concettualizzazione estremamente complesso.

Le teorie chimiche cominciarono a giocare un ruolo sempre più importante nello sviluppo di questa disciplina, e furono utilizzate per prevedere nuovi fatti. Così, per esempio, Mendeleev enunciò l'ipotesi della periodicità e la utilizzò per prevedere gli elementi mancanti.

Avendo assunta come vera l'ipotesi atomico/molecolare (senza gli atomi non si potevano postulare gli ioni e la polarità elettrica, le reazioni chimiche, la legge delle proporzioni multiple), divenne necessario speculare sulla struttura molecolare. Infatti, gli atomi che costituivano i composti chimici dovevano disporsi in qualche modo all'interno delle molecole corrispondenti. L'elucidazione della struttura tridimensionale dei composti chimici ha rappresentato probabilmente il capolavoro della teoria chimica classica. Kekulé (1858) affermò che il carbonio è sempre tetravalente e teorizzò anche l'esistenza dei doppi legami per spiegare i composti insaturi. Van't Hoff e Le Bel (1875) spiegarono infatti l'esistenza degli antipodi ottici assumendo la struttura tetraedrica dell'atomo di carbonio.

Alla fine del 1800 i chimici avevano costruito un edificio teorico molto complesso che postulava l'esistenza di atomi, molecole, valenza atomica e legami chimici direzionali. Si costruirono i primi "modelli molecolari" e si inaugurarono i primi discorsi sulla rotazione intorno ai legami e sulla "meccanica molecolare". Entro i limiti di questo modello meccanico, la teoria della struttura della materia era compiuta. La teoria chimica si presentava come altamente formalizzata.

Una volta risolto il problema della costituzione chimica, l'attenzione si spostò sulla struttura atomica e sulla natura del legame chimico. La scoperta dell'elettrone (1898) aprì la strada alla comprensione del legame chimico e, assieme alla scoperta della radioattività e degli elementi isotopici, aprì la strada alla formulazione di una teoria sulla struttura atomica e nucleare. Tutto ciò avvenne prima che la moderna tecnica di diffrazione dei raggi X permettesse di accertare la disposizione spaziale degli atomi nelle molecole.

4 Il Sistema periodico

La sistemazione del Sistema periodico occupò i chimici per quasi un secolo (da Avogadro a Cannizzaro, a Mendeleev, agli scopritori degli elementi mancanti) e produsse un sistema coerente cui le teorie quantomeccaniche aggiunsero solidità senza sovvertirlo. Evidenze che indicavano una periodicità delle proprietà degli elementi si erano venute accumulando per almeno un decennio e sono molti gli autori che si avvicinarono alla soluzione finale, ma spetta a Mendeleev il merito di aver utilizzato queste nozioni per costruire un Sistema periodico che servisse, oltre che a razionalizzare i fatti noti, a fare anche delle predizioni sull'esistenza di altri atomi. Mendeleev costruì la teoria della periodicità e la applicò per predire l'esistenza di tre nuovi elementi (eka-alluminio, ekaboro, ekasilicio), di cui calcolò il peso specifico e il peso atomico. Solo quando questi nuovi elementi "mancanti" furono scoperti (gallio 1875; scandio 1879; germanio 1885), la teoria di Mendeleev fu pienamente accettata, fino a costituire la base per la moderna teoria corpuscolare della materia.

Il Sistema periodico degli atomi è una preziosa descrizione della realtà, una generalizzazione la cui importanza è paragonabile a quella del sistema eliocentrico. La ragione dell'estrema utilità del sistema periodico sta nel fatto che esso generalizza bene le regole della "valenza" degli atomi rispetto all'ossigeno e all'idrogeno.

La teoria della periodicità è ancora oggi valida, anche se è stata drasticamente modificata più volte, e questo ci dice molto sui criteri di validità delle teorie scientifiche. Anche quando fu chiaro che il principio basilare della "regola della periodicità" non era il peso atomico (come aveva creduto Mendeleev), ma il numero atomico, il Sistema periodico non fu abbandonato. I gas nobili furono scoperti successivamente alla formulazione di Mendeleev e furono aggiunti come gruppo zero, anche se non si era ancora capito il perché della loro esistenza. Le terre rare furono raggruppate in singole caselle (Lantanidi, Attinidi). Si parlò di periodicità "interna o secondaria", inizialmente senza saperne spiegare la causa.

La legge di periodicità tardò ad affermarsi a causa delle incertezze nella determinazione dei pesi atomici ed al fatto che alcuni atomi chiave risultavano mancanti. Solo quando queste lacune furono colmate, la periodicità fu riconosciuta legge fondamentale della materia. Tuttavia, la causa della periodicità delle proprietà chimiche degli atomi rimase oscura fino alla spiegazione fornita dalla meccanica quantistica (principio di esclusione di Pauli).

Gli atomi sono legati fra loro in modi che possono cambiare drasticamente come conseguenza di spostamenti dei loro elettroni periferici. L'energia in gioco nelle reazioni chimiche è relativamente modesta, data la piccola differenza energetica fra gli stati elettronici. Infatti, molta chimica si svolge in seguito all'attività degli elettroni ottici, sensibili all'azione della luce. Gli elettroni sono legati al nucleo da deboli forze coulombiane e sono quindi facilmente estraibili. Le reazioni chimiche sono dovute a spostamenti di elettroni, questo spiega perché tanta importanza hanno per i chimici alcune parti della quantomeccanica.

5 Chimica quantistica

I chimici ottocenteschi non avevano prodotto esperimenti che dimostrassero direttamente l'esistenza reale degli atomi. Anche la natura del legame chimico era stata lasciata inesplicita. I chimici non avevano risolto i problemi di base della loro scienza, furono i fisici a preoccuparsene e dibattere il problema della struttura degli atomi. Il legame chimico fu spiegato dalla quantomeccanica.

Uno degli aspetti più misteriosi circa gli atomi e la loro esistenza era la loro molteplicità. Se ne contano poco meno di cento, tutti diversi, con proprietà e consistenza le più varie e disparate. Cos'è che rende differenti gli atomi, qual è la loro natura intima? Oggi conosciamo la risposta e consideriamo scontata la nozione di Sistema periodico. Ma in passato? Il problema della struttura della materia era veramente assillante, come dimostrano le soluzioni proposte dai maggiori pensatori, da Democrito ad Aristotele, a Cartesio. Giustificare l'esistenza di tanti materiali diversi costituiva un problema misterioso, intriso di non trascurabili risvolti eziologici e teologici.

In passato si è fatta una certa confusione fra gli atomi (introdotti da Democrito) e gli elementi (Aristotele), tanto che ancora oggi i due termini vengono usati come sinonimi, mentre si tratta di concetti differenti. Gli atomi di Democrito erano corpi semplici, particelle invisibili ed indivisibili senza proprietà sensoriali, dalla cui variegata aggregazione si ottenevano gli oggetti comuni. Gli elementi aristotelici erano invece oggetti visibili, considerati sostanze semplici, a cui si aggiunsero col passare del tempo altri corpi semplici (metalli, gas, terre), tanto che al tempo di Lavoisier si contavano una ventina di "elementi". Nel frattempo, la chimica aveva fatto dei progressi ed alcuni degli elementi di Aristotele si erano rivelati miscele di sostanze più semplici o addirittura veri e propri composti chimici.

Data dai secoli XVI e XVII la ricerca di regole per stabilire quale materiale fosse veramente un corpo semplice. Rimaneva irrisolto il problema della natura di questi corpi semplici e del perché essi possedessero proprietà sensoriali differenti. Che cosa li rendeva diversi? Risorgeva il vecchio dilemma: la proprietà degli atomi sono dovute a misteriose forze della materia, oppure sono frutto dell'organizzazione della materia stessa? Dubbi e dibattiti imperversarono, ma non portarono a conclusioni definitive. L'esistenza degli atomi fu messa in dubbio per tutto il secolo XIX, e solo nel 1913 un esperimento ne stabilì l'esistenza e le dimensioni precise. Oggi gli atomi sono considerati oggetti come tavoli e sedie.

Quasi contemporanea alla prova della loro esistenza, vennero scoperte sulla struttura interna degli atomi. La scoperta della radioattività, della carica dell'elettrone, le esperienze di Rutherford sulla carica elettrica del nucleo, gettarono una prima luce sulla struttura atomica. Poi venne Bohr e il primo modello atomico, la prima teoria quantomeccanica applicata all'atomo.

L'atomo è simile al sistema solare, c'è un nucleo positivo e gli elettroni gli ruotano intorno. Velocissimo, lo sviluppo della quantistica permise poi di spiegare che i singoli atomi sono il risultato delle soluzioni positive della cosiddetta funzione d'onda. Con Pauli il mistero della configurazione elettronica fu risolto e la razionalizzazione dei fenomeni a livello atomico e molecolare fu avviata. Con lo sviluppo della meccanica quantistica, si pervenne ad una adeguata spiegazione della natura del legame chimico. Fu possibile fare previsioni e calcolare energie e distanze di legame fra gli atomi. In conclusione, i progressi della quantomeccanica permisero di accertare che le proprietà della materia dipendono dal numero di protoni, di neutroni e di elettroni presenti in ogni singolo

nucleo atomico. Un risultato a dir poco sconcertante, se si pensa per millenni si era creduto nei “principi”, enti astratti che infondono le varie proprietà alla materia.

Tuttavia, non vi fu una “riduzione” della chimica alla fisica quantistica. Infatti, nella trattazione matematica della soluzione delle equazioni d’onda di Schroedinger furono inserite condizioni iniziali e semplificazioni derivate direttamente dagli studi chimici (elettroni di valenza, disposizione degli atomi all’interno delle molecole). Pertanto, l’analisi quantistica del legame molecolare è basata su approssimazioni e semplificazioni, e ciascuna di queste operazioni rappresenta il risultato dell’esperienza chimica. Questa è la ragione dei limiti della attuale della teoria, che non permette di fare previsioni sul decorso delle reazioni chimiche.

Uno degli effetti negativi dell’entusiasmo iniziale per le applicazioni della meccanica quantistica alla chimica, è stato lo spostamento dell’attenzione dei chimici verso lo studio delle reazioni “semplici”. I chimici furono incoraggiati a studiare a fondo le reazioni fra due composti, rinunciando ad esplorare le possibilità sintetiche offerte da reazioni di miscele più complesse di molecole.

Un clamoroso esempio dei danni che l’enfasi posta sulle reazioni a due componenti ha provocato, è dato dalle sintesi di Miller (1953), i cui risultati giunsero completamente inaspettati. Infatti Miller, sottoponendo a scariche elettriche una miscela di parecchie molecole gassose in acqua, ottenne la formazione, fra l’altro, di vari amminoacidi, ribosio, adenina, porfirine. Queste sono le nostre biomolecole, i “mattoni della vita”, ottenute in esperimenti concepiti del tutto empiricamente, senza una teoria della reattività a fare da guida.

La sintesi abiotica delle biomolecole fece sperare (invano) che si potesse passare al problema successivo, e cioè alla sintesi delle macromolecole biologiche ordinate (polisaccaridi, proteine, acidi nucleici), il cui ordine strutturale è essenziale per le funzioni biologiche. La lacuna teorica sulla reattività chimica si riflette anche sul fallimento registrato nei tentativi di sintesi abiotica delle macromolecole naturali.

La famosa frase di Dirac, “il resto è solo chimica”, è spesso citata come dispregiativa della disciplina chimica. Al contrario, si tratta del riconoscimento del limite della trattazione quantistica riguardo al problema cruciale della predizione del decorso delle reazioni chimiche.

6 Vitalismo

Un residuo del vecchio vitalismo è rimasto ancor oggi. Si spera di trovare oggetti materiali che non obbediscano alle leggi della natura accertate dalla scienza. C’è il tentativo di suggerire un “disegno intelligente” che si oppone al carattere spontaneo dell’evoluzione naturale, suggerendo un meccanismo evolutivo di origine soprannaturale.

Il progresso scientifico ha ormai distrutto il mito che affermava la separazione strutturale fra vivente e non vivente e che risentiva ancora della pristina concezione magica del mondo reale. La credenza nel vitalismo era basata sulla presunzione che nei composti ottenuti da organismi viventi, e quindi definiti ‘organici’, dovesse celarsi una misteriosa forza che li rendeva intrinsecamente diversi dai composti inorganici.

“La causa della maggior parte dei fenomeni che avvengono nell’organismo animale è così profondamente nascosta alla nostra comprensione che certamente non saremo mai in grado di scoprirla. Chiameremo questa causa nascosta: forza vitale. ” (Berzelius, 1811). I processi vitali non erano creduti soggetti soltanto alle leggi della chimica e si pensava che fossero attivati da una misteriosa forza vitale. Liebig sosteneva che la fermentazione è un fenomeno puramente chimico, mentre Pasteur pensava che fosse legata alla vita. Buchner dimostrò che la fermentazione viene attivata anche dagli estratti cellulari e che non è necessaria la presenza di microrganismi. Si capì allora che il processo era dovuto a molecole (gli enzimi) che possiedono specifiche proprietà catalitiche.

La teoria del vitalismo fu falsificata definitivamente nel 1828 da Wöhler, che riuscì ad ottenere urea per riscaldamento di cianato di ammonio, un sale inorganico. Nel 1861 Kekulé definì i composti “organici” quelli che contengono carbonio, senza postulare alcuna correlazione con gli

organismi viventi, e stabili che non vi è differenza fra le molecole che compongono la materia vivente e quella non vivente. E' vero però che qualcosa contraddistingue l'insieme dei composti naturali. Rispetto ai composti di sintesi, i composti naturali hanno dimensioni maggiori; includono pochi atomi di un alogeno e di azoto, una maggiore quantità di atomi di ossigeno, ed hanno strutture tridimensionali molto complesse. C'è qualcosa di diverso nei composti naturali; essa è l'informazione che in essi è contenuta: la giusta disposizione di alcuni atomi per interagire con opportuni recettori. Questa informazione è stata acquisita in un processo spontaneo di selezione ed evoluzione durato milioni di anni.

Altro mito smentito dalla sperimentazione scientifica è la credenza nella generazione spontanea. Fu Aristotele, il primo biologo greco, a suggerire la possibilità della generazione di materia vivente a partire da quella inanimata, tramite l'intervento di una "forza vitale" insita nella materia. In tempi moderni, da Redi a Spallanzani, a Pasteur, il dibattito sulla generazione spontanea ha attraversato gli ultimi tre o quattro secoli, giungendo fino ai nostri giorni. Pasteur (1865) risolse infine le controversie ottocentesche con esperienze che smentiscono la generazione spontanea della vita a partire dal non vivente.

Di generazione spontanea non si parlò più per quasi un secolo, fino al 1953, anno delle esperienze di Miller, che riaprono il problema completando il modello del big bang e dell'universo in espansione, proponendo un'origine spontanea della materia a partire dalle particelle subatomiche più semplici fino alle molecole più complesse. D'altra parte, il modello darwiniano (1859) dell'evoluzione biologica si era già affermato da tempo. Vi erano, quindi, due modelli ben documentati: uno circa l'origine della materia e l'altro che concerne l'evoluzione della materia vivente. La lacuna circa l'origine spontanea della vita era più che evidente e l'ipotesi della generazione spontanea risorse su nuove basi, riproposta dunque in termini molecolari.

Le ricerche sulla chimica prebiotica presero spunto dai modelli di composizione dell'atmosfera terrestre proposti da Oparin e Haldane (1925-50). L'intuizione fondamentale fu di escludere l'ossigeno dall'atmosfera primordiale, e di postulare un'atmosfera riduttiva. L'esperienza di Miller dimostrò clamorosamente la sintesi prebiotica dei biomonomeri, facendo sperare in una soluzione del mitico problema della generazione spontanea della vita. Non è stato così, la ricerca è ancora alle prese col problema di riprodurre la sintesi ab initio delle biomacromolecole e soprattutto di una cellula con proprietà di autoriproduzione. L'obiettivo della ricerca attuale è semplicemente di sintetizzare oggetti viventi a partire da reazioni chimiche di oggetti non viventi.

La tendenza all'autoaggregazione è un processo comune a tutti gli stati della materia: siano essi particelle subnucleari, atomi, molecole, organismi. Questo processo è il risultato di precise forze fisiche che orientano il processo verso una maggiore complessità. La nucleosintesi chimica che avviene nei processi stellari porta alla sintesi di nuclei sempre più complessi e pesanti. A tal proposito, qualcuno parla di materia "impropriamente ritenuta non vivente" e sostiene che, visto che le stelle si riformano, si potrebbe parlare in un certo qual modo di sistemi viventi.

L'errore consiste nel confondere la tendenza ad aggregarsi, che tutta la materia non vivente mostra, con la proprietà intrinseca alla materia vivente, che è quella di autoriprodursi. Infatti, si parla impropriamente di autoriproduzione nel processo di crescita dei cristalli. Non è così. Quando un corpo passa dallo stato amorfo a quello cristallino, si tratta di una transizione disordine-ordine, causata dal guadagno di stabilità del sistema per la emissione dell'energia reticolare. Le molecole non si autoriproducono, si ordinano invece, ed il loro numero complessivo non varia. Di contro, le reazioni chimiche che avvengono nel vivente sono in grado di produrre nuove cellule. Questa è la vera autoriproduzione, responsabile della crescita del vivente. Una cosa è l'aggregazione della materia, altra cosa è l'autoriprodursi di una cellula. Solo quest'ultimo processo è caratteristico della materia vivente.

7 I maggiori successi della chimica

Teoria strutturale

La chimica si occupa di oggetti reali, atomi e molecole. Inizialmente il problema fu di passare

dalle rappresentazioni simboliche alle formule strutturali che identificano gli oggetti reali. La teoria strutturale chimica è oggi in grado di descrivere la composizione e di prevedere l'esistenza di composti chimici, di costruire a priori, cioè in base a regole predefinite, ogni molecola possibile, di predire la forma che assumerà nello spazio, e le altre proprietà.

Quando costruiamo un modello tridimensionale della molecola del DNA, non si tratta di una rappresentazione simbolica, bensì di una riproduzione in scala della molecola così come questa ultima esiste in natura. La chimica ci pone subito di fronte alla realtà, il linguaggio della chimica non è simbolico. Il linguaggio delle formule chimiche è pristino, non può essere ridotto a qualcos'altro.

Chimica sintetica

La chimica è una disciplina di grande successo industriale e sociale (farmaci, fertilizzanti, acciaio, plastiche, prodotti fini). La chimica, mimando la natura, ha sviluppato metodiche atte a sintetizzare in vitro i più svariati composti chimici (riproduzione di composti naturali, sintesi di nuovi composti "artificiali").

Nel corso degli ultimi due secoli è stata sviluppata una imponente sistematica delle reazioni chimiche. Usando questo "data base" prodotto del tutto empiricamente, i chimici sono stati in grado di gestire il programma sintetico iniziato già a metà del 1800, e cioè di procedere alla sintesi di nuovi composti e modificare la struttura chimica dei composti naturali. L'enorme mole di informazioni disponibili sulle reazioni già note ha dato luogo alla compilazione di estesi cataloghi delle reazioni chimiche conosciute e permette di procedere con il "programma sintetico".

La grande sfida della chimica è di riuscire a sintetizzare in vitro oggetti viventi a partire da oggetti non viventi e duplicare in vitro la sintesi di biomolecole e di sistemi complessi che funzionino come quelli biologici. La ricerca empirica delle reazioni possibili è dovuta alla mancanza di una teoria generale della reattività chimica che riesca a prevedere il decorso delle reazioni. La sintesi chimica si trova ancora nella necessità di redigere cataloghi di composti ed elenchi di reazioni, con la speranza di procedere a nuove generalizzazioni.

La chimica sintetica ha costituito il maggior successo della disciplina, realizzando la sintesi di composti che non esistevano in natura. Questo risultato è stato raggiunto sfruttando la reattività delle molecole più semplici e utilizzandola per dirigere le reazioni chimiche verso la sintesi di composti che la natura non sintetizza. La chimica abiotica (sintesi in vitro) è ricchissima. Tuttavia, molti dei composti sintetizzati in vitro non sono compatibili con quelli biologici. Vi è una logica molecolare negli organismi viventi. La ragione per cui i composti "artificiali" non esistono in natura è dovuta al fatto che spesso questi composti sono poco compatibili con le molecole della vita, entrano in competizione con esse, e talvolta costituiscono veleni e inibitori dei composti naturali. L'evoluzione e la selezione molecolare li hanno pertanto eliminati.

Macromolecole

Agli inizi del XX secolo, il campo della chimica sembrava pressoché completo per quanto riguarda la struttura e la sintesi di composti a basso peso molecolare, mancava tuttavia una conoscenza adeguata dei composti naturali ad alto peso molecolare (cellulosa, amido, lana, seta, proteine, gomma), che si presentavano difficili da caratterizzare con le tecniche sviluppate dai chimici fino ad allora.

Infatti, le tecniche di chimica organica alla fine del XX secolo consistevano di operazioni di purificazione e identificazione dei composti a basso peso molecolare. Essenzialmente si trattava di tecniche di dissoluzione, di precipitazione frazionata, di cristallizzazione, di distillazione. Con queste tecniche i composti naturali, che si decompongono a caldo e sono spesso insolubili, non potevano essere analizzati e caratterizzati. Inoltre, vi erano difficoltà a determinarne accuratamente i pesi molecolari. Il consenso generale dei chimici era a quel tempo che i composti naturali fossero composti da una aggregazione di molecole a basso peso molecolare tenute insieme da forze intermolecolari. La teoria micellare della struttura della materia sosteneva, infatti, che le molecole sono tenute insieme da forze intermolecolari, e che ne risulta una aggregazione molecolare sia in soluzione che allo stato solido. Pertanto, i composti naturali sono formati da aggregati di piccole

molecole, le micelle. In soluzione, talvolta un certo numero di molecole si aggregano e formano soluzioni colloidali.

Staudinger (1920) sostenne invece che i composti naturali sono dei polimeri, costituiti cioè da unità monomeriche tenute insieme non da generiche forze di aggregazione, ma da veri e propri legami chimici. Egli introdusse una fondamentale distinzione fra colloidi micellari (pseudocolloidi) e colloidi molecolari (eucolloidi). I saponi sono pseudocolloidi perché sono allo stato colloidale in acqua e diventano monodispersi in etanolo. Nel caso dei colloidi micellari, le misure di peso molecolare determinano la dimensione delle micelle, non l'unità molecolare. Di contro, i materiali polimerici formano sempre soluzioni colloidali indipendentemente dal solvente impiegato. Sulla base di ciò, Staudinger introdusse il concetto di macromolecola e propose formule polimeriche per i composti naturali e sintetici, attuando una conciliazione fra teoria micellare della aggregazione molecolare e teoria macromolecolare, aprendo la strada allo sviluppo della chimica macromolecolare.

Una volta stabilita l'esistenza delle macromolecole, i chimici sono stati pronti a sintetizzare numerosi materiali polimerici che hanno trovato amplissime applicazioni. Plastiche, fibre e gomme sintetiche costituiscono una grande parte della produzione dell'industria chimica odierna.

Caratterizzare i polimeri fibrosi sintetici e naturali ha richiesto l'impiego di nuove e raffinate tecniche di misura dei pesi molecolari ed anche di violare regole cristallografiche importanti. Infatti, le macromolecole hanno dimensioni che eccedono molte volte le dimensioni della cella elementare e la loro cristallinità non viene dall'organizzazione regolare e tridimensionale delle molecole isolate. La macromolecola ha una sua struttura tridimensionale elicoidale e l'asse elicoidale è presente già nella molecola polimerica isolata che funziona da reticolo spaziale rispetto alle unità monometriche collegate nella struttura polimerica. La teoria della diffrazione dell'elica discontinua, sviluppata in seguito a queste considerazioni, ha portato alla risoluzione della struttura delle proteine fibrose e degli acidi nucleici (DNA).

Biochimica

La biochimica pone i processi vitali al centro della sua attenzione ed i suoi eclatanti successi attuali derivano direttamente dai contributi di molte discipline chimiche fisiche, biologiche. La cellula è l'unità della vita, la sede del metabolismo e della trasmissione genetica. Virchow (1858) ipotizzò che "omnia cellule e cellula". La sua teoria cellulare introdusse un principio gerarchico di organizzazione biologica, stabilendo che vegetali ed animali sono costituiti da unità elementari simili: le cellule.

Tuttavia, la parete cellulare fosfolipidica non fu inizialmente ritenuta un componente della cellula, che si pensava composta da una certa quantità di "protoplasma" nudo, senza precisi limiti spaziali, e con un nucleo al suo interno. Dopo la scoperta degli enzimi da parte di Buchner (1900) come strutture molecolari che funzionano anche fuori dalla cellula, quest'ultima era considerata un sacchetto di enzimi. Il citoplasma, dove avvengono la maggior parte delle reazioni degradative e biosintetiche, era considerato una massa informe non organizzata. Solo in una seconda fase (1870-90) fu accertata la presenza di una vera membrana cellulare; molti manuali di biologia ancora del 1920-30 non attribuivano importanza e significato alla struttura morfologica della cellula. La biochimica pone i fenomeni vitali al centro della sua attenzione e per tutto il XIX secolo furono studiate intensamente le reazioni chimiche ed i cicli metabolici che hanno luogo nella cellula. Questo pose il problema di legare la struttura cellulare con le reazioni biochimiche; era quindi necessario tenere conto della morfologia cellulare. Dove sono localizzate le reazioni chimiche che avvengono nelle cellule? Per studiare la topografia delle reazioni chimiche nelle cellule fu necessario definire la posizione delle strutture cellulari: ribosomi, mitocondri, cloroplasti, organelli. Nacque così la "topografia biochimica"; le metodiche citochimiche e istochimiche furono impiegate con successo per studiare il rapporto nucleo/citoplasma nella cellula.

Un importante progresso segnato dalla citochimica fu l'abbandono della vecchia distinzione fra acidi nucleici vegetali ed animali. Infatti, il DNA venne identificato nel nucleo, mentre il RNA fu trovato nel citoplasma. La cellula si presenta come un insieme di sotto-unità indipendenti, o

meglio come un sistema organizzato gerarchicamente, ma con una relativa autonomia fra i diversi livelli, ritenuto come risultato di complessi processi evolutivi. Divenne possibile ottenere molte funzioni cellulari in vitro mediante impiego di opportuni estratti cellulari.

Inizialmente, si parlò di Chimica fisiologica e si pose l'accento sulla struttura cellulare e sub-cellulare. La Fisiologia era istituzionalmente interessata alla distribuzione topologica delle reazioni chimiche nella cellula, e si rivolse alla chimica per reperire le tecniche atte a studiare il problema. La Citochimica fu lo stadio essenziale attraverso cui passò l'integrazione fra biochimica e morfologia cellulare, ed ebbe come obiettivo quello di identificare e localizzare particolari strutture cellulari e macromolecolari all'interno delle cellule, basandosi su metodi di reazione colorimetrica per localizzare acidi nucleici e proteine nelle varie fasi della vita cellulare. L'osservazione di partenza fu che l'aggiunta di coloranti non danneggia la struttura cellulare, e pertanto la colorazione poteva essere usata per localizzare gli acidi nucleici e gli enzimi nelle varie fasi della vita cellulare.

Le metodiche citochimiche e istochimiche furono impiegate con successo per studiare il rapporto nucleo/citoplasma nella cellula, argomento rimasto misterioso fino ad allora. Le tecniche più importanti impiegate in questi studi furono la spettrofotometria, la cromatografia, l'ultracentrifugazione, la microscopia elettronica, la diffrazione ai raggi X. Venne accertato che il DNA possiede un massimo di assorbimento a 265 nm, permettendo di localizzare gli acidi nucleici nella cellula. Inoltre, l'esame di cellule in forte sviluppo mediante l'impiego di uno spettrofotometro con microscopio, permise di rivelare che queste cellule presentavano alte concentrazioni di DNA, indicando una relazione fra DNA e sintesi proteica. Inoltre, già nel 1941 Brachet propose che la sintesi proteica fosse in relazione con la presenza del RNA nel citoplasma invece che nel nucleo.

Si stabilì che a livello cellulare vi è identità fra batteri e organismi superiori. Pertanto, il metabolismo e la genetica batterica trovano corrispondenza negli organismi superiori. Tuttavia, la localizzazione degli acidi nucleici (vegetali e animali) e delle proteine all'interno della cellula, unita alla razionalizzazione delle funzioni dei vari componenti del citoplasma (ribosomi, mitocondri), mostrò che la biochimica dei processi metabolici non è sufficiente a spiegare i processi cellulari. Occorreva aggiungere agli oggetti della biologia classica (cellule e organi) dei nuovi oggetti: le biomacromolecole, e tenere conto della loro forma spaziale e delle loro funzioni biologiche. Già agli inizi del 1950 la definizione della struttura tridimensionale del DNA faceva parte del programma di ricerca incentrato sulla delucidazione della struttura tridimensionale delle macromolecole biologiche (proteine fibrose e globulari, acidi nucleici, polisaccaridi, virus), tanto che alcuni dei più prestigiosi scienziati (Bragg, Pauling) hanno lavorato intensamente al progetto. La scoperta di Crick e Watson (1953) si basa sui dati di composizione e di struttura dei mattoni nucleotidici accumulatisi nei laboratori chimici durante gli anni 1920-30, e su quelli di Todd e Chargraff sui polinucleotidi durante la decade 1940-50.

Una volta stabilito il meccanismo di duplicazione del DNA, fu Gamov, già nel 1953, ad accorgersi che la sequenza delle basi nucleiche poteva nascondere un codice per specificare la sequenza degli amminoacidi nelle proteine e ipotizzò che un codice a triplette permette di individuare i 20 amminoacidi a partire da 4 basi nucleiche. Le ricerche successive, volte alla delucidazione del codice utilizzato dalle cellule per la sintesi proteica, durarono dieci anni e nel 1963 il "codice genetico" fu completamente elucidato. L'originario programma dei biochimici di interpretare la biologia cellulare soltanto in termini di reazioni chimiche e di cicli metabolici ed energetici era entrato in crisi fin da quando la citochimica aveva dimostrato l'importanza della morfologia cellulare.

Infatti, la sintesi proteica è frutto di una organizzazione a livello sub-cellulare e la collocazione degli acidi nucleici all'interno della cellula è altrettanto importante delle reazioni chimiche. La definizione della microstruttura cellulare e la identificazione degli organelli sub-cellulari (ribosomi, mitocondri, lisozomi) avvennero con l'aiuto della microscopia elettronica. Ciò permise di ottenere una mappa dettagliata della organizzazione topologica nella cellula e di accertare dove sono localizzate le specifiche reazioni che avvengono nelle cellule. Si definì una mappa della collocazione degli organelli cellulari che permise di comprendere come la loro compartimentalizzazione

influenzi la capacità di selezionare le reazioni chimiche che avvengono all'interno della cellula.

La chimica è divenuta importante in biologia quando la cellula si rivelò l'unità fondamentale della vita. Lo studio della struttura e composizione cellulare ha implicato l'applicazione estensiva del metodo riduzionista: la cellula è stata scomposta e le sue parti analizzate separatamente, il suo funzionamento studiato a livello molecolare e i processi vitali sono stati così ridotti ad una successione di reazioni chimiche. Gli enzimi si sono rivelati proteine e la complessa composizione degli acidi nucleici è stata definita.

Fu proprio la elucidazione della struttura tridimensionale delle proteine e degli acidi nucleici ad aprire la strada all'ingresso della chimica nella Genetica. Infatti, se la biochimica aveva chiarito i percorsi energetici e i meccanismi delle reazioni cellulari, la genetica ed i processi di trasmissione genetica rimanevano un mistero a livello molecolare. Fu il successo della chimica nel definire i meccanismi della trasmissione dei caratteri e della sintesi proteica a produrre la nascita della Biologia molecolare che è la sintesi di chimica, biochimica e genetica.

La Biologia molecolare nasce proprio dalla constatazione che studiare la biologia su basi meramente fenomeniche e morfologiche non è sufficiente. Occorre scendere a livelli molecolari, bisogna individuare le molecole che promuovono i processi vitali. Ciò implica aggiungere agli oggetti della biologia classica (cellule e organi) dei nuovi oggetti: le biomolecole. Occorre tenere conto della loro forma spaziale, dei meccanismi biosintetici, delle loro interazioni e della loro reattività. In biologia si assiste alla formazione di livelli di organizzazione sempre più complessi. La parte si è rivelata un elemento di un sistema di livello superiore.

8 Saltare la chimica

Uno dei fenomeni più ricorrenti nella storia della chimica è l'osservare come di questa disciplina si sia sempre provato a fare a meno, ad ignorarla, a saltarla. Le due discipline scientifiche, fin dall'antichità, sono sempre state la fisica e la biologia.

Un folto gruppo di fisici, a partire dal 1930, promosse una vigorosa linea di ricerca tendente ad aggiungere la biofisica alla biochimica nello studio dei processi biologici. Oltre ad introdurre tecniche e strumentazione fisica nello studio della biologia (microscopio elettronico, raggi X, isotopi radioattivi), il programma biofisico enfatizzò il metodo della fisica in grado di procedere a esperimenti inequivoci che ammettano risposte tipo sì o no. Le proteine non contengono fosforo e il DNA non contiene zolfo. Pertanto, l'uso di isotopi di questi elementi consente di tracciare la presenza di queste sostanze all'interno della cellula. Hershey dimostrò così che solo l'acido nucleico del fago entra nella cellula batterica, mentre la componente proteica rimane all'esterno.

L'introduzione sempre più estesa delle tecniche e della strumentazione fisica nello studio della biologia, ha permesso di conseguire essenziali progressi in biologia. L'osservazione iniziale, di carattere metodologico, fu che i biologi si basavano soltanto su osservazioni di eventi e di oggetti viventi, senza procedere ad esperimenti progettati in modo da ammettere risposte univoche.

Sotto la spinta di Schroedinger (*What's Life?*, 1943), i fisici diedero vita ad un intenso programma di ricerca volto a scoprire nuove leggi (del tipo di quelle fisiche) in biologia. Tuttavia, questo ultimo tentativo non ha avuto successo. D'altra parte, solo quando i biologi si scontrarono con le differenze nella struttura e nei meccanismi di azione delle molecole coinvolte nei fenomeni della vita, la chimica divenne importante in biologia.

Non a caso il "vitalismo" visse tanto a lungo. Le leggi della chimica non valevano per la materia vivente, si cercava di sostenere. Eppure, ad un certo momento si dovette ammettere che le trasformazioni biologiche non potevano essere comprese senza porle su basi strettamente chimiche. La biologia toccò coi virus il limite fra molecole chimiche e organismi viventi. Apparve subito chiaro che la struttura chimica delle molecole biologiche è la chiave della loro attività. Così come la chimica deve alla fisica il chiarimento della struttura molecolare, la biologia deve alla chimica la soluzione delle relazioni fra proprietà biologiche e struttura chimica delle molecole della vita.

Assieme ai filosofi, molti fisici trovano la chimica ostica, sono restii a riconoscere alle leggi della chimica autonomia rispetto alla fisica. La chimica è solo fisica applicata, si dice spesso. Non è forse stata la quantomeccanica a rifondare le basi teoriche della chimica? Non è forse vero che, in linea di principio, le formule della chimica sono traducibili (a prezzo di notevoli formalizzazioni) nel linguaggio matematico? Questo tentativo riduzionista è andato avanti per quasi un secolo e non si può dar torto ai fisici di cercare di unificare i linguaggi della scienza. Il linguaggio della fisica è simbolico, come quello matematico. In chimica, al contrario, le formule strutturali non sono simboli, sono rappresentazioni autentiche degli oggetti reali. Le formule chimiche non sono simboli, sono rappresentazioni autentiche, fedeli ed accurate, della materia organica ed inorganica esistente nell'universo. Per la prima volta dacché l'uomo si è messo a riflettere sul mondo e sulla natura degli oggetti ultramicroscopici intorno a noi, abbiamo la possibilità di conoscere esattamente questi oggetti.

9 Conclusioni

All'inizio del XX secolo, si sono verificate una serie di grandi scoperte nel campo della fisica che hanno permesso di dare fondamento scientifico a nozioni chimiche che erano rimaste fino ad allora nel vago (il legame chimico, la valenza). I manuali di fisica e di chimica che si occupano della struttura atomica e molecolare sono concordi nell'affermare che le moderne concezioni quantomeccaniche stanno alla base della struttura della materia. Infatti, non v'è chi non veda che il principio di Pauli permette una elegante razionalizzazione del sistema periodico di Mendeleev, e che l'ipotesi che l'elettrone di un atomo potesse essere condiviso da altri atomi permetta di porre su solide basi il concetto di legame chimico. Viene però tralasciato ogni accenno al fatto che le teorie quantomeccaniche forniscono una necessaria razionalizzazione ed elegante spiegazione di alcuni fatti della chimica, che però erano stati raccolti e selezionati dai chimici in epoche precedenti e che la nuova teoria non ha in alcun modo modificato.

L'impatto della quantomeccanica nella interpretazione della struttura atomica ed elettronica è stato enorme. Tanto grande da portare qualcuno a concludere che, essendo i principi della chimica derivabili dalla fisica, la chimica veniva a scomparire come disciplina autonoma e diveniva parte della fisica. Si dimentica il processo che ha portato ad elaborare il complesso sistema delle formule chimiche, il punto essenziale cui la chimica deve la sua posizione come disciplina autonoma: lo sviluppo del formalismo che permette di descrivere la struttura della materia e le sue trasformazioni a livello atomico e molecolare, il sistema che permette di costruire modelli molecolari che sono autentiche icone della struttura reale degli edifici molecolari. Si tratta di un processo analogo alla evoluzione del formalismo fisico-matematico; esso costituisce uno strumento di indagine fondamentale (nel senso che non è riducibile) nel panorama delle discipline scientifiche.

Lo sviluppo della chimica strutturale ha prodotto un sistema coerente, cui le teorie quantomeccaniche hanno aggiunto solidità, senza sovvertirlo. Il fatto che le basi della chimica affondino le loro radici nella fisica non delegittima niente, come la biologia non è delegittimata dal fatto che le sue radici affondano nella chimica. I problemi di legittimazione per la chimica vengono quando si dimentica il valore euristico del formalismo chimico e si finisce per credere che sia possibile un processo di formalizzazione fisico-matematico della chimica. Questo è proprio un tentativo riduzionista fuori luogo.

Riferimenti bibliografici

- [1] Bachelard G. 1978, *Il nuovo spirito scientifico*, Laterza, Bari
- [2] Boncinelli E. 2015, *I sette ingredienti della scienza*, Indiana, Milano
- [3] Cannizzaro S. 1869, *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*, 5, 115; 5, 208
- [4] Chalmers A.F. 1979, *Che cosa è questa Scienza?*, Mondadori, Milano

- [5] Chomsky N. 2009, *Linguaggio e Problemi della Conoscenza*
- [6] Hume D. 1966, “*Enquires Concerning Human Understanding*”, Clarendon Press; Book IV
- [7] Kuhn T. 1969, *La struttura delle rivoluzioni scientifiche*, Einaudi, Torino
- [8] Lakatos I. 1976, *La falsificazione. Metodologia dei programmi di ricerca*, Mondadori, Milano
- [9] Montaudou G. 2013, *Atomi di Democrito*, Bollettino dell’Accademia Gioenia, 2013, vol. 46, n.376, 49
- [10] Montaudou G. 2009, *Storia di Jay*, Altromondo, Padova
- [11] Montaudou G. 2016, *Note Marginali sulla Storia della Scienza*, Bollettino dell’Accademia Gioenia, 2016, vol. 49, n.379, 13
- [12] Montaudou G. 2016, *Osservazioni Marginali sul Pensiero di Hume, Popper e Kuhn*, Bollettino dell’Accademia Gioenia, 2016, vol. 49, n.379, 13
- [13] Okasha S. 2006, *Il primo libro di filosofia*, Einaudi, Torino
- [14] Popper K. 1965, *Congetture e Confutazioni*, Bompiani, Bologna
- [15] Popper K. 1970, *La logica della scoperta scientifica*, Einaudi, Torino
- [16] Montaudou G. 2016, *Sette brevi lezioni di fisica*, Adelphi, Milano
- [17] Rossi P. 1997, *La nascita della scienza moderna in Europa*, Laterza, Bari
- [18] Schroedinger E. 1967, *What is Life?*, Cambridge University Press, Cambridge U.K.
- [19] Vassallo N. 2003, *Filosofie delle Scienze*, Einaudi, Torino
- [20] Wittgenstein L.W. 1978, *Della certezza*, Einaudi, Torino
- [21] James D. Watson 1968, *La doppia elica*, Garzanti Ed., Milano
- [22] James D. Watson 2002, *Genes, girls and Gamov*, Alfred A. Knopf. Publ. N.Y.
- [23] James D. Watson 1965, *Molecular Biology of the Gene*, Benjamin Inc. N.Y.
- [24] Francis Crick 1990, *La folle caccia*, Rizzoli RCS, Milano
- [25] Anshut R. 1929, *Augustus Kekulè*, Verlag Chemie, Berlin
- [26] Kekulè A. 1882, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Erlangen, Stuttgart
- [27] Cannizzaro S. 1869, *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*, 5, 115; 5, 208
- [28] Jaffe B. 1976, *Story of Chemistry*, Dover, New York
- [29] Mauskopf S. H. 1993, *Chemical sciences*, University Pennsylvania Press, Philadelphia
- [30] Solovev J. L. 1976, *Evoluzione del pensiero chimico*, Mondadori, Milano
- [31] Ramsay C. B. 1975, *Van’t Hoff – Le Bel Centennial*, ACS Symposium Series 12
- [32] Ramberg P. J. 2003, *Chemical structure*, Ashgate, Burlington USA
- [33] Le Bel J. A. 1874, *Sur le relations entre les formules atomiques des corps organiques*, Bull. Soc. Chim. 22, 337