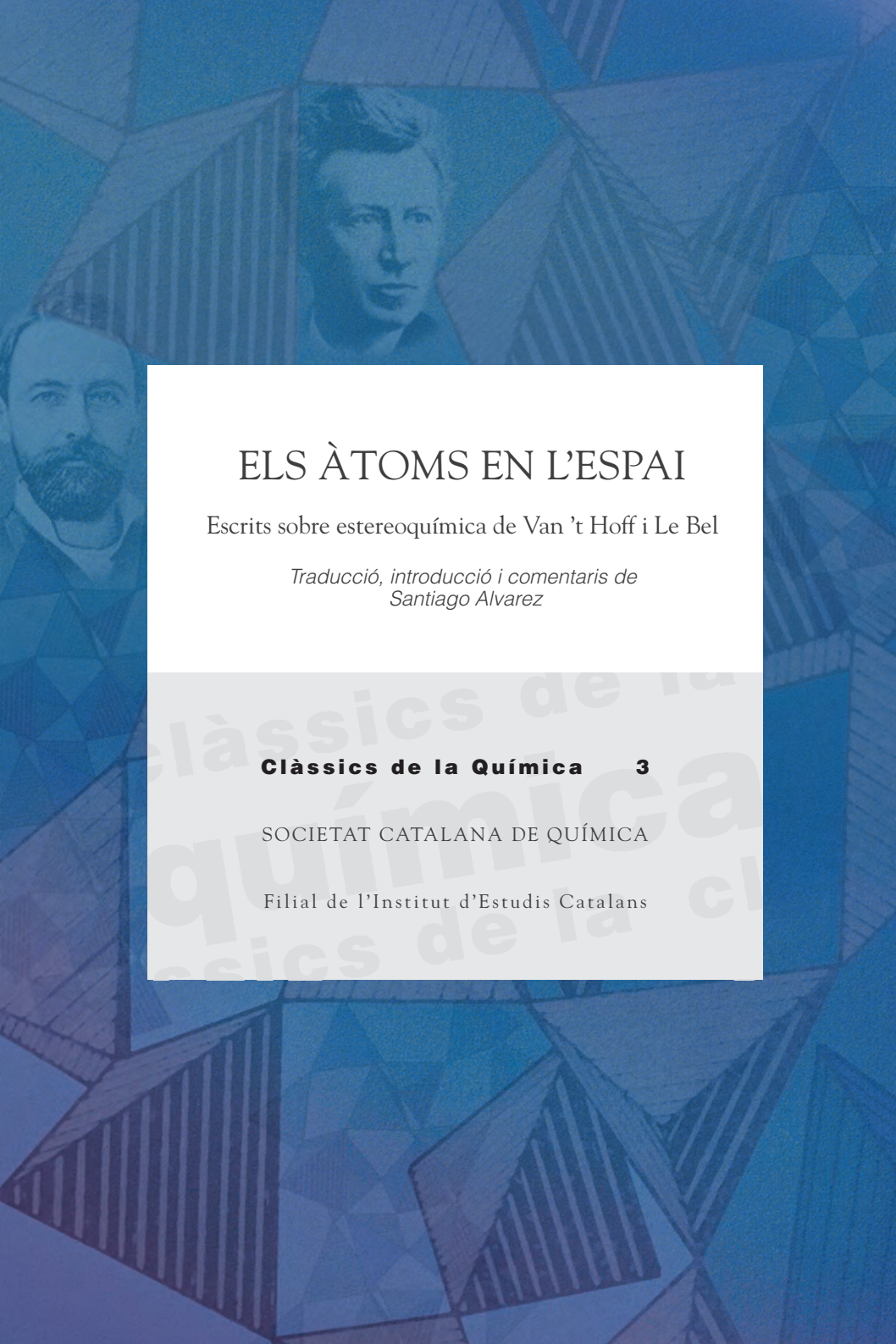




ELS ÀTOMS EN L'ESPAI

Escrits sobre estereoquímica de Van 't Hoff i Le Bel

*Traducció, introducció i comentaris de
Santiago Alvarez*

Clàssics de la Química 3

SOCIETAT CATALANA DE QUÍMICA

Filial de l'Institut d'Estudis Catalans

ELS ÀTOMS EN L'ESPAI

ELS ÀTOMS EN L'ESPAI

Escrits sobre estereoquímica de Van 't Hoff i Le Bel

Traducció, introducció i comentaris de
SANTIAGO ÁLVAREZ

Clàssics de la Química 3

SOCIETAT CATALANA DE QUÍMICA
Filial de l'Institut d'Estudis Catalans

Biblioteca de Catalunya. Dades CIP

Hoff, J. H. van 't (Jacobus Henricus), 1852-1911

Els Àtoms en l'espai : escrits sobre estereoquímica de van 't Hoff i Le Bel.

— (Clàssics de la química ; 3)

Referències bibliogràfiques. Índex

ISBN 978-84-7283-906-9

I. Le Bel, Joseph Achille, 1847-1930 II. Álvarez, Santiago (Álvarez

Reverter), trad. III. Societat Catalana de Química

IV. Títol V. Col·lecció: Clàssics de la química ; 3

1. Hoff, J. H. van 't (Jacobus Henricus), 1852-1911

2. Le Bel, Joseph Achille, 1847-1930 3. Estereoquímica

541.63

Editor de la col·lecció «Clàssics de la Química»: Pere Alemany i Cahner

© Traducció, introducció i comentaris Santiago Alvarez

Editat per la Societat Catalana de Química,

filial de l'Institut d'Estudis Catalans

Carrer del Carme, 47. 08001 Barcelona

Primera edició: abril de 2007

Tiratge: 1.000 exemplars

Text revisat lingüísticament per l'Oficina de Correcció i Assessorament

Lingüístics de l'IEC

Disseny gràfic: Maria Casassas

Compost per fotocomposició gama, s. l.

Imprès a Limpergraf, SL

ISBN: 978-84-7283-906-9

Dipòsit Legal: B. 18366-2007

Són rigorosament prohibides, sense l'autorització escrita dels titulars del *copyright*, la reproducció total o parcial d'aquesta obra per qualsevol procediment i suport, incloent-hi la reprografia i el tractament informàtic, la distribució d'exemplars mitjançant lloguer o préstec comercial, la inclusió total o parcial en bases de dades i la consulta a través de xarxa telemàtica o d'Internet. Les infraccions d'aquests drets estan sotmeses a les sancions establertes per les lleis.

TAULA

1. Presentació i notes introductòries	7
2. Els protagonistes: Jacobus Henricus van 't Hoff	13
3. Els protagonistes: Joseph Achille Le Bel	19
4. Antecedents	23
5. La revolució de 1874	37
6. Comentari dels articles de Van 't Hoff i Le Bel	45
7. Impacte i seqüeles	57
8. Sobre les fórmules estructurals en l'espai, per J. H. van 't Hoff	69
9. Sobre les relacions que existeixen entre les fórmules atòmiques dels cossos orgànics i el poder rotatori de les seves dissolucions, per J.-A. Le Bel	85
10. Apèndix 1: Cronologia	101
11. Apèndix 2: Dades biogràfiques més rellevants d'altres actors	105

12. Referències	115
13. Fórmules	121
14. Índex onomàstic	125

1

PRESENTACIÓ I NOTES INTRODUCTÒRIES

La proposta raonada de Van 't Hoff, que la disposició espacial dels àtoms enllaçats a un àtom de carboni hauria de ser la d'un tetraedre, junt amb la correspondència establerta per ell mateix i per Le Bel entre dissimetria i activitat òptica, constitueixen sens dubte l'acta de naixement de l'estereoquímica. Avui ens sembla d'allò més natural associar una geometria molecular a cada compost, així com relacionar les seves propietats físiques i químiques amb aquesta estructura, si se'n permet la simplificació de parlar com si tots els compostos fossin moleculars. Però en el moment de presentar-vos aquesta versió és potser oportú recordar que el 1874 aquestes propostes van representar una veritable revolució per a la química. Alguns mites de la història de la ciència, com l'eureka d'Arquímedes, la poma de Newton o l'ouroboros somiat per Kekulé, reflecteixen tan sols el punt culminant, el moment de cristal·lització súbita d'un llarg procés de reflexió i d'anàlisi d'observacions experimentals. De la mateixa manera, els

articles fundacionals de l'estereoquímica són fruit no només del geni dels seus autors, sinó també de l'evolució de les idees en el món científic, que van permetre a aquests autors posar ordre en un conjunt aparentment caòtic d'observacions, tot aplicant la seva perspicàcia i algunes idees encara no ben definides que hi havia a l'ambient de l'època. Per aquesta raó pot ser pertinent acompanyar la versió catalana dels articles de Van 't Hoff i Le Bel d'unes breus consideracions que pretenen ajudar a entendre el context en el qual es van poder produir aquestes dues peces clau de la química moderna.

Amb aquesta intenció, en els primers capítols es presenten unes breus ressenyes biogràfiques de Van 't Hoff i de Le Bel, així com una sinopsi històrica dels antecedents que van poder influir sobre aquests dos autors. En altres capítols s'aporten algunes dades relatives a aquestes publicacions, així com a les analogies i diferències entre elles, a les reaccions que van suscitar en la comunitat científica del seus temps i a l'impacte que van tenir en el futur immediat de la química.

Molt breument apuntaré aquí alguns aspectes que es discutiran en aquests capítols d'acompanyament. D'una banda, voldria ressaltar que es tracta —especialment en el cas de Van 't Hoff— d'un excel·lent exemple d'aplicació del mètode científic, mitjançant la recollida de dades experimentals (encara que haguessin estat obtingudes per altri), el plantejament d'un model teòric d'aplicació a totes aquestes dades (l'àtom de carboni asimètric), la utilització d'aquesta teoria per a explicar les dades experimentals, la cerca d'excepcions i d'explicacions raonables per a aquestes (incloent el suggeriment que algunes dades no eren del tot correctes i presentant, per tant, possibilitats de repetir els experiments per a comprovar la teoria) i, finalment, l'elaboració de prediccions de noves dades susceptibles

bles de verificació experimental. Per altra banda, tot i que aquests articles no estan exempts d'errades associades a la insuficient caracterització d'alguns compostos, aquestes errades no afecten gens la validesa de la teoria. Finalment, és interessant també ressaltar que les reaccions i seqüeles que va provocar, sobretot, l'article de Van 't Hoff ens serveixen d'exemples de la psicologia i la sociologia dels humans davant els nous paradigmes científics.

Encara que no val la pena avorrir el lector amb detalls sobre la tasca de traducció duta a terme, sí que s'han de fer constar alguns aspectes. El lector farà bé si prescindeix d'aquesta secció en una primera lectura, ja que es tracta tan sols de deixar testimoni d'algunes opcions metodològiques en bé del rigor. Hom pretén que, en una anàlisi més detallada, el lector tingui les eines que li permetin destriar, tant com sigui possible, allò que van dir els autors del que pugui ser matissat o esbiaixat per la interpretació del traductor.

Una primera observació té a veure amb la manera d'escriure el nom de Van 't Hoff. Ramberg i Somsen [1] fan notar que, segons les regles ortogràfiques holandeses, s'ha de deixar un espai entre *van* i l'apòstrof al nom de Van 't Hoff. D'altra banda, la partícula *Van* ha d'anar en minúscules quan va precedida de les inicials o del nom de pila, i en majúscules en cas contrari. Seguirem aquí aquestes normes, tot fent notar que a la bibliografia és comú trobar *van't* sense el corresponent espai, raó per la qual s'ha d'anar amb compte en fer cerques bibliogràfiques.

L'article de Van 't Hoff s'ha traduït de la versió francesa, no de la primera versió en holandès, tenint en compte que es tracta d'una traducció possiblement de Van 't Hoff mateix i que va ser la que va captar l'atenció dels químics fora d'Holanda. A l'efecte d'obtenir la màxima fidelitat, però, s'ha confrontat la versió que aquí es presenta

amb la traducció de l'holandès a l'anglès publicada recentment per Ramberg i Somsen [1], incorporant directament al text les correccions indicades per aquests autors (a alguna fórmula, per exemple). En els capítols que acompanyen els articles de Van 't Hoff i Le Bel, la nota amb asterisc és original de Le Bel, mentre que les notes amb numeració aràbiga són del traductor.

Per tal de mantenir tant com sigui possible l'estil dels autors, s'han respectat certes expressions que no són habituals actualment. Per exemple, Van 't Hoff en molts casos cita altres autors afegint el tractament *Mr.* (*monsieur*), que s'ha traduït pel de *Sr.* Igualment s'han respectat partícules que no alteren el significat de la frase (per exemple, «en efecte») però que tenen una funció retòrica o emfàtica.

Pel que fa a la terminologia, s'ha conservat l'expressió *poder d'activació òptica* com a traducció de *actief vermogen* (vegeu el comentari de Ramberg referent a això), que apareix en la versió francesa com *pouvoir actif optique*. En el cas de Le Bel, *pouvoir rotatoire* s'ha traduït per *poder rotatori*. S'ha mantingut sovint el mot *combinacions* com a sinònim de *compostos*, però s'ha traduït en alguns casos, quan apareix dues vegades en el mateix paràgraf i es fa evident per al lector que es tracta de sinònims. També en el cas de Le Bel, *corps actif* s'ha traduït indistintament per *cos actiu* o *compost actiu*. El terme *atomicitat* emprat per Le Bel sembla que és equivalent a *afinitat*, i es podria traduir per *enllaç*, encara que he optat per mantenir *afinitat* en comptes del seu sinònim actual. *València*, en el cas de Van 't Hoff, i *atomicitat*, en el cas de Le Bel, s'empren per indicar el nombre d'enllaços químics que forma un determinat àtom. Així, quan es parla d'un «radical monoatòmic» vol dir que està unit a un carboni per un enllaç senzill.

En l'article original de Van 't Hoff la numeració de les figures no és correlativa amb la seva posició al text. He optat per mantenir la

numeració original, però col·locant-les en la posició del text en què se citen. Per exemple, les figures XII-XV s'han col·locat abans que les figures IX-XI.

Un detall que sobta als qui no estem acostumats a llegir articles de química del segle XIX és la manera de donar les referències bibliogràfiques. A part que el nombre de citacions d'altres autors és petit, tenint en compte que totes les dades experimentals en què es basen les propostes d'ambdós autors provenen d'altres fonts, molt sovint se cita tan sols l'autor, sense especificar la referència bibliogràfica. Sempre que s'ha pogut, s'ha afegit en aquesta versió la referència completa. Les úniques citacions dels dos autors que no s'han pogut localitzar són les relatives a l'àcid crotònic (butenoic) de Froelich i a l'alcohol *sec*-butílic secundari de De Luynes.

Les fórmules d'alguns compostos no estaven ben establertes en els temps de Van 't Hoff i Le Bel, com ara les de la càmfora, el borneol, l'essència de trementina i el mentol (fig. XII a XV). A les traduccions dels seus articles s'han mantingut les figures originals, però s'ha incorporat en un apèndix la versió correcta de les fórmules tal com les coneixem avui. Per facilitar-ne la lectura s'han afegit en l'apèndix també algunes fórmules estructurals de compostos citats en el text només pel seu nom. En l'article de Le Bel els indicadors numerals que en les fórmules químiques apareixen com a superíndex, com ara MA_4 , s'han col·locat com a subíndex tal com es fa actualment — MA_4 — per facilitar-ne la lectura. Els radicals R' , R'' ... que apareixen en l'article de Le Bel i ocasionalment en l'article de Van 't Hoff, s'han substituït sistemàticament per R^1 , R^2 , etc., per tal d'unificar la nomenclatura dins de l'article de Van 't Hoff i de facilitar les comparacions entre aquest i el de Le Bel.

Pel que fa als noms dels compostos químics, s'ha tendit a mantenir

la nomenclatura dels articles originals, i es facilita en l'apèndix el nom actual i la fórmula, per tal de conjugar el respecte al text original amb la comprensibilitat d'aquest. En alguns casos, però, s'ha optat per reemplaçar directament el nom original per l'actual, ja que s'ha considerat que en cas contrari es dificultava massa la lectura. Per a la comprovació de la identitat dels compostos referits pel seu nom empíric, a més de les fonts habituals, s'han consultat alguns manuals de química contemporanis de Van 't Hoff i Le Bel [2], així com diccionaris de principis del segle XX [3]. També ha estat d'utilitat poder accedir a alguns llibres contemporanis en versió electrònica mitjançant la pàgina web de la biblioteca nacional francesa, *Gallica*. Particularment difícil ha resultat la transcripció dels diversos noms corresponents als isòmers de l'àcid làctic, i fins i tot a barreges d'aquests, que finalment crec haver resolt raonablement amb l'ajut de l'article de N. W. Fisher [4] i que s'ha intentat resumir en una taula en l'apartat corresponent (vegeu taula 1). Una altra elecció ha estat la menció que es fa de l'essència de trementina, que hem de suposar que es refereix a un dels seus components principals, l' α -pinè.

Per acabar, vull fer constar el meu agraïment a Jaume Vilarrasa pel seu assessorament en qüestions d'etimologia i de nomenclatura orgànica, a Pere M. Deyà per la seva lectura crítica del manuscrit, a David Casanova per les mesures de quiralitat, a Daniel Alvarez i Josep Castells pels seus suggeriments lingüístics i estilístics i a Ferran Vilardell per la seva col·laboració en la recreació d'algunes figures.

2

ELS PROTAGONISTES: JACOBUS HENRICUS VAN 'T HOFF

TRETS BIOGRÀFICS

Jacobus Henricus van 't Hoff, el tercer fill del matrimoni format pel metge Jacobus Henricus van 't Hoff i Alida Jacoba Kolff, va néixer el 30 d'agost de 1852 a Rotterdam [5]. Casat el 1878 amb Johanna Francina Mees, va tenir dues filles, Johanna Francina (1880) i Aleida Jacoba (1882), i dos fills, Jacobus Henricus (1883) i Govert Jacob (1889). Va estudiar en el sistema d'escola secundària que s'havia implantat feia poc a Holanda, les Hoogere Burgerscholen (HBS), que posaven especial èmfasi en la instrucció en ciència i matemàtiques, i que semblen tenir relació amb el desenvolupament de la ciència en aquest país durant el darrer quart del segle XIX. En les HBS es van formar també Johannes van der Waals, Pieter Zeeman i Kamerlingh Onnes, tots ells guanyadors de premis Nobel.

La seva admiració per lord Byron el portà a plantejar-se la seva dedi-



cació a la poesia, encara que va acabar per decidir-se per les ciències. Així, va estudiar química a la Universitat de Leiden, va treballar entre 1871 i 1872 amb August Kekulé a Bonn, va completar els seus estudis a Utrecht el 1873, va fer una estada amb Adolphe Wurtz a París el 1874 i tornà a Utrecht, on presentà la seva tesi doctoral sota la direcció d'Eduard Mulder i poc després publicà la seva *Proposta*. Després

d'haver estat rebutjat com a professor de batxillerat pel seu aspecte malandreçat i melangiós,¹ va ser professor de física a l'Escola de veterinària

1. El fet que a la foto oficial del Premi Nobel surti despentinat, ha cridat l'atenció d'Unai Elorriaga, qui a la seva novel·la *El pelo de Van 't Hoff* diu: «I al segle XIX la gent no es feia moltes fotografies. Mitja dotzena en tota la vida, com a molt. Com a moltíssim. Per això es posaven terriblement elegants per a les fotografies. També Van 't Hoff apareix terriblement elegant a la fotografia. Però això no era el més impressionant d'aquella fotografia. El més impressionant d'aquella fotografia era que Van 't Hoff no s'havia pentinat. Van 't Hoff tenia el cabell tot regirat al costat esquerre del cap. Amb exageració. Com si s'hagués aixecat del llit set segons abans. I una persona ha de tenir molta personalitat per a decidir no pentinar-se quan sap perfectament que no es farà més que una, dues, tres fotografies en tota la seva vida. I Van 't Hoff apareix a totes les enciclopèdies, biografies i llibres amb el cabell regirat a la part esquerra del cap, com si sempre s'estigués aixecant del llit set segons abans que algú obrís l'enciclopèdia o el llibre de ciència. I Van 't Hoff era Premi Nobel de Química i devia dormir molt bé, perquè si no és difícil tenir el cabell tan aixecat al costat esquerre del cap. Al segle XIX.»

d'Utrecht (1876), professor de la Càtedra de Química, Mineralogia i Geologia a la Universitat d'Amsterdam (1878) i de l'Acadèmia Prusiana de Ciències a Berlín (1896). Junt amb Wilhelm Ostwald, va fundar la revista *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (1887). A més de la seva contribució cabdal al desenvolupament de l'estereoquímica, va fer altres estudis fisicoquímics que, segons P. Cintas [6], s'han atribuït incorrectament a uns altres científics: el principi de Le Chatelier i l'equació d'Arrhenius. Precisament Arrhenius va ser el primer estranger que va anar a treballar amb Van 't Hoff a Amsterdam.

El 1901 li va ser concedit el primer Premi Nobel de Química de la història «pel seu treball sobre la dinàmica química i la pressió osmòtica en dissolucions». L'Acadèmia Sueca afegí:

Com a resultat de les seves investigacions en els camps de teoria atòmica i molecular, Van 't Hoff ha fet els descobriments més importants en química teòrica des dels temps de Dalton. [...] seguint una idea plantejada per Pasteur, avançà la hipòtesi que els àtoms elementals tenen punts d'unió orientats geomètricament en l'espai —una hipòtesi que, pel que fa als àtoms de carboni, va conduir a la teoria dels àtoms de carboni asimètrics i a la fundació de l'estereoquímica.

És interessant assenyalar que el Premi Nobel de Física del mateix any va ser concedit a Wilhelm Conrad Röntgen pel descobriment dels raigs X. L'atzar, personificat en l'Acadèmia Sueca, va voler unir aquests dos noms que establiren els fonaments de l'estereoquímica des de dues vessants: la teòrica de Van 't Hoff i la posterior determinació experimental d'estructures moleculars emprant la radiació descoberta per Röntgen.

L'actitud de Van 't Hoff davant els seus descobriments i davant

els atacs de Kolbe (vegeu capítol 7) el retrata com una persona pacífica amb poques ànsies de notorietat, que mai va reclamar prioritat als seus descobriments i va reconèixer sempre el treball de Le Bel. Holleman, que va ser ajudant seu a Amsterdam entre 1887 i 1889, diu que mai el va veure perdre l'humor ni enfadar-se, ni tan sols quan un col·laborador seu va provocar una explosió al laboratori. També recorda que tenia el costum de cantar mentre treballava [7].

Van 't Hoff va morir de tuberculosi a Steglitz, prop de Berlín, l'1 de març de 1911. A l'escola secundària de Rotterdam, on Van 't Hoff va estudiar durant dos anys, hi ha una estàtua dedicada a ell, amb una placa eloqüent que diu «Physicam Chemiea adiunxit». Més informació biogràfica de Van 't Hoff i Le Bel es pot trobar a les diverses fonts consultades [8-16], així com a les pàgines d'Internet de la Fundació Nobel i d'Euchems, on s'han trobat també dades d'altres protagonistes d'aquesta història.

TESI DOCTORAL

La seva tesi doctoral, intitulada *Bijdrage tot de Kennis van Cyaanazijnzuren en Malonzuur* [«Contribució al coneixement dels àcids cianoacètics i de l'àcid malònic»], realitzada sota la direcció d'Eduard Mulder, va ser presentada després de la publicació de la seva teoria del carboni asimètric. La tesi tractava de la síntesi d'àcids mono- i dibàsics, de l'àcid malònic i de derivats dels àcids cianoacètic i malònic. D'aquesta tesi s'ha dit que és més aviat rutinària i feta per una persona que no semblava tenir molta habilitat per a la síntesi química [1]. Seguint la tradició holandesa d'aquells temps, al final de la seva tesi hi va incorporar trenta-dues *stellingen* (tesis), amb especulacions sobre

diversos temes que cobreixen des de la química orgànica fins a la gravitació o la pedagogia. A tall d'exemple reproduïm aquí algunes d'aquestes tesis més allunyades de la química, així com aquelles en què es fa esment d'algunes de les seves idees sobre el carboni asimètric [1].

- VII Hauria d'existir un comitè per a decidir sobre temes de química.
- XIV La idea de la constitució química en l'espai és necessària per a l'explicació de diversos casos d'isomeria.
- XV Existeix una relació entre el poder d'activació òptica d'una molècula i la seva constitució química.
- XXV Les lleis de l'herència són vàlides igualment per a les propietats de l'ànima com per a les del cos.
- XXVII Estudiar a diferents universitats és molt beneficiós, i a Holanda es fa massa infreqüentment.

DISTINCIONS

- 1885 Membre de l'Acadèmia Reial Holandesa de Ciències
- 1893 Medalla Davy de la Royal Society
- 1894 *Chevalier de la Légion d'Honneur*, de França
- 1901 Convidat a la Universitat de Chicago, en ocasió de la celebració del desè aniversari d'aquesta institució
Doctor *honoris causa* per les universitats de Harvard i Yale
Premi Nobel de Química
- 1903 Doctor *honoris causa* per les universitats de Victoria i de Manchester
- 1911 *Senator des Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft*
Medalla Helmholtz de l'Acadèmia Prussiana de Ciències

3

ELS PROTAGONISTES: JOSEPH ACHILLE LE BEL

TRETS BIOGRÀFICS

Joseph Achille Le Bel va néixer a Pêchebrenn (Baix-Rin) el 1847 i va morir a París el 1930. Després de cursar estudis a l'Escola Politècnica de París, esdevingué *préparateur de chimie* amb Lies-Bodart a la Universitat d'Estrasburg. Posteriorment, es va desplaçar a París, on va ser ajudant d'Antoine Balard, el descobridor del brom, al Collège de France. Més tard va treballar amb Charles Adolphe Wurtz, a l'Escola de Medicina de París, al laboratori de la qual va coincidir amb Van 't Hoff. Junt amb Henniger va construir un aparell millorat de destil·lació fraccionada.

Le Bel va ser el primer de separar un compost òpticament actiu d'una barreja d'enantiòmers, objectiu al qual va aplicar l'acció selectiva de certs microorganismes sobre els isòmers dextrògirs o levògirs. Va ser també el primer en mostrar que l'activitat òptica desapareix quan se substitueix un



radical d'un carboni asimètric per un altre ja present al mateix àtom. Va preveure que, a part del carboni, àtoms asimètrics d'altres elements podrien generar activitat òptica, preparant sals d'un catió d'amoni quaternari asimètric, el $[N(i-Bu)(Pr)(Et)(Me)]^+$, cap al 1890. La seva predicció va ser verificada experimentalment també per Pope en compostos amb àtoms asimètrics de Sn, Se o Te.

Ja que la seva família era propietària d'una indústria petrolera florent a Péchelbronn, Le Bel va simultaniejar durant un temps la gestió de la indústria familiar i la seva recerca a París, on muntà un laboratori privat amb la seva fortuna personal. Mai va ocupar cap posició acadèmica ni va tenir estudiants al seu càrrec. Finalment, el 1889 va vendre les seves propietats a Péchelbronn i es va instal·lar definitivament a París.

Tot i que va fer recerca experimental en química orgànica, després de la publicació del seu article històric, que Van 't Hoff va citar en el seu recull *Stéréochimie*, el seu allunyament del món acadèmic va fer que la seva influència sobre la comunitat científica fos més el fruit de la publicitat que li va donar Van 't Hoff que de la difusió que va fer ell mateix de la seva obra. Tal vegada per la mateixa raó tenim

molt poques dades biogràfiques seves. Sabem, però, que l'Acadèmia de Ciències de París li va atorgar el Premi Jecker el 1881 i que va arribar a ser president de la Société Chimique de France l'any 1892, així com que va fer generoses contribucions econòmiques a aquesta societat. En canvi, no va ser fins a l'any 1929, cap al final de la seva vida, que va esdevenir membre de l'Académie des Sciences i va ser reconegut amb la *Légion d'Honneur*.

Le Bel no es va casar ni va tenir fills. Els darrers anys de la seva vida els va dedicar a estudis paleontològics i filosòfics, així com a treballs botànics al seu ampli jardí, on cultivava plantes i algues. Allí va descobrir una alga que genera amoníac, però no va poder arribar a estudiar-la amb detall, i va crear un premi a través de la Société Chimique de France per a qui aconseguís retrobar-la o identificar-ne una de semblant.

4

ANTECEDENTS

Ainsi tandis que des solides bruts ne se composent que de molécules polyèdres que s'attirent par leurs facettes, et ne s'écartent que pour se séparer, qu'ils ne se résolvent qu'en un nombre très-borné de substances élémentaires pour nos instruments, qu'ils ne se forment que de la combinaison de ces substances, et de l'aggregation de ces molécules...

G. Cuvier, *Leçons d'anatomie comparée*, tom I,
París, 1799, p. 9-10

DISSIMETRIA I ACTIVITAT ÒPTICA

Comencem per repassar molt breument la situació dels coneixements relacionats amb la dissimetria i l'activitat òptica que van permetre a Van 't Hoff i Le Bel plantejar les seves propostes. Christiaan Huygens, al segle XVII, va descobrir la polarització de la llum en travessar l'espat d'Islàndia. El físic francès Dominique Arago va observar, l'any 1811, la rotació òptica en els cristalls de quars i Jean-Baptiste Biot va ser el primer, el 1815, d'observar que certs compostos orgànics (com la càmfora, els sucres i l'àcid tartàric) també fan girar el pla de polarització de la llum. Cap al 1819, aquest últim havia establert

la relació entre la magnitud de la rotació, la longitud del camí òptic i la longitud d'ona, definint el poder rotatori molecular $[\alpha]$ i introduint l'ús de llum monocromàtica. Tot i que els polarímetres ja eren comuns a la dècada de 1840, gràcies a la seva utilització en la indústria del sucre, no va ser una tècnica molt usada pels químics. William Herschel havia proposat [17] l'existència d'una relació causal entre la lateralitat de cristalls de quars hemièdrics i el sentit de la seva rotació òptica. D'altra banda, René Just Häuy, professor de mineralogia al Museu d'Història Natural de París, va proposar una relació entre les formes «molecular» i cristal·lina, en observar el 1809 que si s'exfoliava un cristall fins al límit de la *molécule intégrante* s'hauria de trobar que les «molècules» (en realitat hauríem de parlar de la *cel·la elemental*) eren morfològicament «imatges l'una de l'altra». En la mateixa línia, A. E. Baudrimont va suggerir el 1830 que la disposició dels àtoms d'una molècula es podria reflectir en la forma del cristall.

Va ser Louis Pasteur qui va donar coherència a totes aquestes dades. Pasteur va presentar dues tesis doctorals el 1847, una en química i una altra en física. En la segona va estudiar el poder rotatori dels líquids, així com la relació entre activitat òptica i forma cristal·lina. La seva principal conclusió va ser que els compostos amb la mateixa forma cristal·lina presenten la mateixa activitat òptica. Aquesta conclusió semblava estar en contradicció amb l'existència de dos isòmers dels tartrats sòdic i amònic, ja que Mitscherlich havia trobat que ambdós presenten la mateixa forma cristal·lina i, no obstant això, presenten diferent activitat òptica, essent el *tartrat* òpticament actiu i el *paratartrat* inactiu. En un dels experiments més famosos i elegants de la història de la química [18], Pasteur va ser capaç de reconèixer al microscopi que els paratartrats apareixen en dos tipus de cristalls hemièdrics, cadascun dels quals és la imatge especular de

l'altre, i els va anomenar *dretans* i *esquerrans*. Després de separar pacientment els dos tipus de cristalls va poder comprovar que un presentava la mateixa activitat òptica que el tartrat, mentre que l'altre presentava el mateix valor de l'angle de rotació però en sentit contrari. Pasteur va treure també la conclusió que és impossible crear compostos asimètrics per síntesi química sense usar compostos de partida asimètrics. També va concloure que les molècules asimètriques són components essencials dels éssers vius.

Tot i que, com veurem més avall, la teoria estructural de la química orgànica encara trigaria uns anys a ser establerta, Pasteur pensava que la dissimetria dels cristalls d'àcid tartàric havia d'estar relacionada amb la dissimetria de les molècules:

[...] no hi ha cap dubte que existeix una disposició asimètrica dels àtoms, de manera que la molècula té una imatge al mirall no superposable.

Podem reconèixer en aquesta afirmació una genialitat de Pasteur, que prescindeix del que no es coneix (l'estructura molecular) per tal d'establir una relació entre una propietat associada (la simetria o dissimetria d'una hipotètica estructura) i la informació coneguda (l'activitat òptica). El desenvolupament posterior de la química no va fer sinó confirmar l'encert de la proposta de Pasteur.

S'ha dit més amunt que, un cop establerts per Biot els principis i els mètodes de la polarimetria, i malgrat l'accessibilitat d'aquests aparells, no es van usar molt comunament en el camp de la química orgànica. Els descobriments de Pasteur van canviar aquesta tendència, amb el resultat que la polarimetria es va popularitzar durant la dècada de 1860. És molt probable que aquesta situació afavorís que l'any 1874 Van 't Hoff i Le Bel poguessin disposar d'una quantitat

d'informació suficient per als seus estudis, però no tan gran que els fessin massa complicats. Malgrat la importància que en la invenció i el desenvolupament de l'estereoquímica va tenir la dissimetria molecular, la paraula que utilitzem avui per descriure aquest fenomen, *quiralitat*, no va ser introduïda fins l'any 1894 per Kelvin.

FÓRMULES ESTRUCTURALS

Per tal de situar-nos en el context en el qual Van 't Hoff i Le Bel van fer els seus treballs, convé resumir la situació de la teoria estructural en aquells temps, tot fent un recull dels principals avenços en la comprensió de la composició química i de l'estructura molecular dels compostos orgànics. Aquest recull podria arrencar amb la proposta de notació química de Berzelius (1813), corresponent a les fórmules moleculars, que va permetre igualar reaccions basant-se en el principi de conservació de la matèria. Ja Gay-Lussac havia observat que el sucre, el midó i la goma aràbiga, tot i ser substàncies tan diferents, tenen la mateixa composició química (és a dir, la mateixa proporció dels diferents elements presents), observació que el va portar a introduir el concepte de *isomeria* el 1830.

El pas següent va consistir en el desenvolupament del concepte de *valència* com la tendència de cada tipus d'àtom a associar-se amb un determinat nombre d'altres àtoms. El primer que va introduir aquest concepte va ser Frankland, després de preparar uns dels primers compostos organometàl·lics² el 1841, el dimetilzinc i el dietilzinc, en

2. El primer compost organometàl·lic conegut és la *sal de Zeise*, $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, sintetitzada el 1827.

comprovar que el zinc s'uneix amb el mateix nombre de radicals. Aquest investigador va definir aquest nombre com el seu *poder combinatori*, que més tard va passar a anomenar-se *atomicitat*. Hofmann, el 1865, ho va anomenar *quantivalència*, i Kekulé dos anys més tard ho va simplificar a *valència* [19], nom que ha perdurat fins ara. La falta d'un conveni terminològic en aquest terreny es reflecteix en els articles de Van 't Hoff i Le Bel, ja que el primer utilitza la paraula *afinitat*, mentre que el segon parla de *atomicitat*.

Segons Ramberg [19], Kekulé va establir la teoria estructural de la química orgànica, (1) explicitant i generalitzant el concepte d'atomicitat, (2) establint com les fórmules han de tenir en compte les atomicitats de tots els àtoms i (3) redefinint el concepte de *radical*, tot unificant les teories de *radicals* i de *tipus* que dividien els químics orgànics de l'època.

Ni els radicals ni els tipus pretenien representar àtoms i molècules a escala microscòpica; més aviat eren intents de simbolitzar alhora la composició i les reaccions de cada compost. Kekulé va reconèixer que no existeix cap relació directa entre els grups d'una molècula que reaccionen i la seva localització a la molècula. Dit en unes altres paraules, distingeix clarament entre estructura i reactivitat, o entre termodinàmica i cinètica. Tot i això, Kekulé va utilitzar amb comptagotes les fórmules estructurals. Les seves típiques fórmules de «salsitxes» (figura 1) es troben tan sols en notes a peu de pàgina, mentre que feia un ús molt més estès de fórmules empíriques o mole-



FIGURA 1. Fórmules de tipus «salsitxa» emprades per Kekulé per a l'acetona (esquerra) i el benzè (dreta).

culars. Altres autors van emprendre aquesta tasca d'elaborar fórmules estructurals.

Butlerov [20] va proposar parlar de *estructura química*, distingint entre aquesta i l'*estructura mecànica* (avui en diríem *estructura geomètrica*) d'una molècula. Així, per representar el benzè, a més de la fórmula de Kekulé (1865) es van utilitzar les fórmules proposades per Loschmidt, Ladenburg i Lothar Meyer (figura 2), totes amb sis àtoms d'hidrogen equivalents, sense cap pretensió de representar la forma real de la molècula. Encara el 1888 Herrmann va proposar una fórmula en què els carbonis formen un octaedre i els hidrògens un hexàgon que l'envolta (figura 2). Observem aquí que, tal com ha comentat Mason [21], Le Bel va adoptar la fórmula de prisma trigonal de Ladenburg per al benzè, a diferència de Van 't Hoff, que va adoptar l'hexagonal de Kekulé, fet que explica algunes incoherències del primer en la interpretació de la isomeria de derivats del benzè, tal com es discutirà més avall.

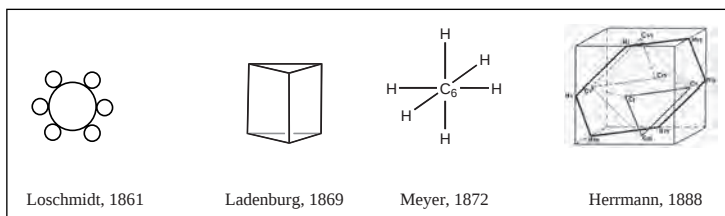


FIGURA 2. Diagrames emprats per diversos autors a l'època de Van 't Hoff i Le Bel per representar el benzè.

Couper va proposar fórmules desenvolupades com la que es mostra per al cas de l'1-propanol [22], establint connexions entre elements mitjançant línies de punts, i Alexander Crum Brown va introduir els

guionets entre àtoms el 1861 (figura 3). Aquest tipus de fórmula és pràcticament el que s'ha imposat al segle XX, tot i que el seu significat ha canviat després de Van 't Hoff i Le Bel (vegeu més avall), i és el que podem trobar en l'article de Le Bel i a diverses figures del de Van 't Hoff. Les fórmules de Crum Brown semblen haver coexistit amb una versió en la qual els guionets eren substituïts per puntets, tal com es veu a la fórmula de l'àcid oxàlic de Wurtz (figura 4). També en l'article de Van 't Hoff apareixen aquestes fórmules, tal vegada perquè resultaven més fàcils d'imprimir en el text, mentre que les de Crum Brown s'havien d'inserir com a figures independents.

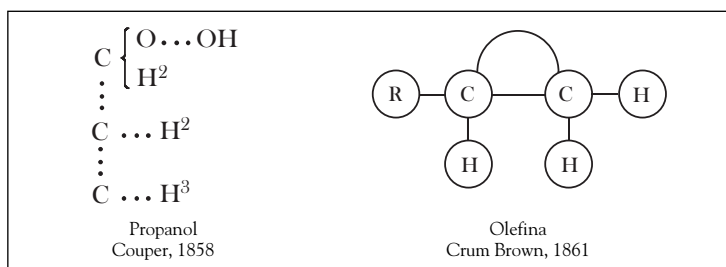


FIGURA 3. Fórmules estructurals introduïdes per Couper i per Crum Brown.

Encara que els químics més destacats anteriors a Van 't Hoff i Le Bel insistien que les fórmules estructurals no s'havien d'interpretar com a descripcions de la forma molecular o de la disposició dels àtoms dins d'una molècula, sembla inevitable que aquestes representacions visuals suggerissin una certa idea geomètrica. Tot i això, en les propostes d'aquests dos pioners sembla haver tingut molta més importància el desig d'explicar l'existència d'isòmers i les diferents activitats òptiques de compostos relacionats. En paraules de Ramberg [19], la revolució promoguda per Van 't Hoff i Le Bel va consistir en la transforma-

ció de les fórmules purament simbòliques en icòniques,³ afegint a la informació convencional de tipus químic un caire de representació gràfica esquemàtica de l'estructura espacial d'una molècula. Per completar les claus que van permetre aquesta revolució, veiem ara com la possibilitat d'una geometria tetraèdrica era ja una idea prou estesa; faltava tan sols que algú li donés cos, cosa que van fer Van 't Hoff i Le Bel.

MOLÈCULES EN L'ESPAI, TETRAEDRES

Segons Philip Ball [18], va ser Chevreul qui primer va proposar que les molècules es caracteritzen per la disposició dels àtoms en l'espai.

L'espècie química, en els cossos compostos, comprèn una col·lecció d'éssers idèntics en la naturalesa, la proporció i la disposició dels elements [23].

Però la citació de Cuvier que es recull en l'inici d'aquest capítol, publicada uns quants anys abans [24], n'era una formulació tal vegada més clara, en la qual es feia menció explícita d'una possible forma polièdrica de les molècules. Fins i tot el 1808 Wollaston, cinc anys després de l'establiment de la teoria atòmica de Dalton, predià que «estarem obligats a adquirir una concepció geomètrica de la disposició relativa dels àtoms» [25]. I retrocedint molt més en el temps, al segle V aC, Leucip pensava que els *àtoms* tenen formes

3. Anomenem *signe* qualsevol cosa que, per relació natural o convencional, evoqui una altra, a la qual representa. Entre els signes, els *símbols* tenen una relació purament convencional amb l'objecte representat, mentre que les *icones* tenen una relació mimètica, i intenten reproduir de manera més o menys abstracta l'aspecte real de l'objecte representat.

diferents, de falç, de ganxo, rodons... Podem considerar aquesta la primera proposta de la forma molecular si acceptem que els seus àtoms es corresponen amb les nostres *molècules* [26, 27], tot i que en ambdós casos es tracta tan sols d'una hipòtesi sense el suport de dades experimentals.

Butlerov va ser possiblement el primer que va considerar el tetraedre com un model adequat per verificar experimentalment problemes d'isomeria. Així, descriví l'àtom de carboni com

un tetraedre, cadascuna de les quatre cares del qual és capaç d'unir-se a un àtom d'hidrogen [28].

Kekulé va proposar un model en què «les quatre afinitats de l'àtom de carboni, en comptes de situar-se en un pla, irradien de l'esfera que representa l'àtom en la direcció d'eixos hexaèdrics, de manera que arriben a les cares d'un tetraedre» [29]. No obstant això, no va anar més enllà en la direcció de relacionar aquest model amb la distribució espacial dels àtoms en una molècula [30]. Kekulé ja havia emprat models en què l'àtom de carboni era representat per un tetraedre (figures 4 i 5), per mostrar com un determinat àtom podia

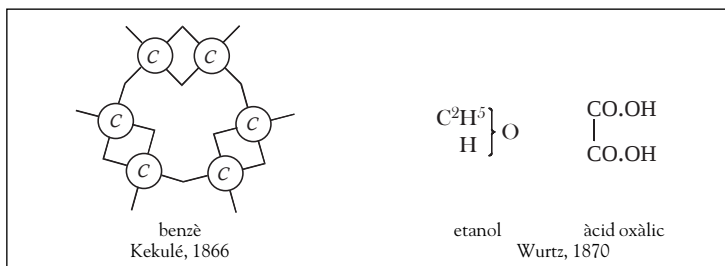


FIGURA 4. Fórmules estructurals emprades per Kekulé i per Wurtz.

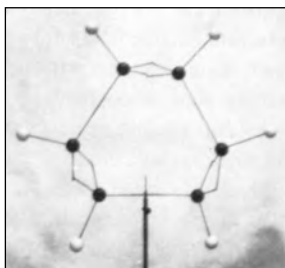


FIGURA 5. Model tridimensional de benzè amb àtoms de carboni tetraèdric emprat per Kekulé.

utilitzar dues o tres valències per enllaçar-se a un altre àtom, formant enllaços dobles o triples. Com a il·lustració, reproduïm el model de benzè que emprava en les seves conferències [31].

També el 1869 Emmanuele Paternò, deixeble de Cannizzaro, tot citant Butlerov, proposà estructures amb carbonis tetraèdrics (figura 6) per als tres isòmers del dibromoetà [32], i afegí:

És superflu dir que això no és més que un mode de representar els fets, i que totes aquestes idees requereixen una prova experimental.

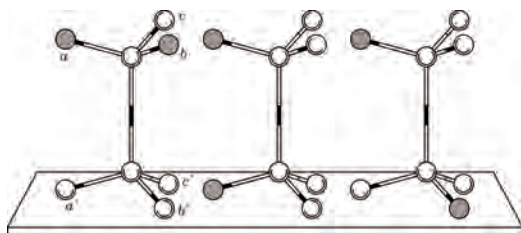


FIGURA 6. Models de dibromoetans amb carbonis tetraèdrics publicats per Paternò el 1869.

El mateix any, Rosenstiehl representà gràficament en una publicació les molècules de benzè i de toluè amb tetraedres, de manera que van posar sobre el paper les idees de Kekulé (figura 7) [33].

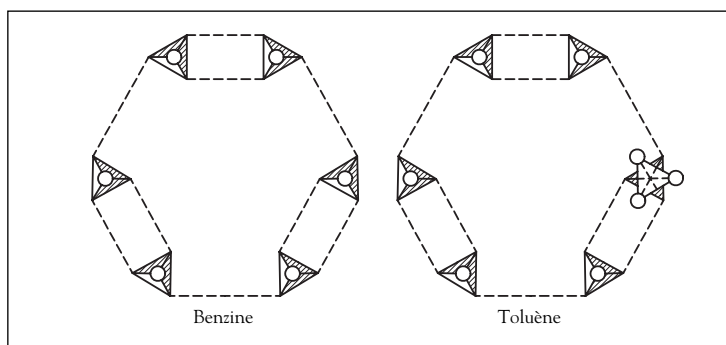
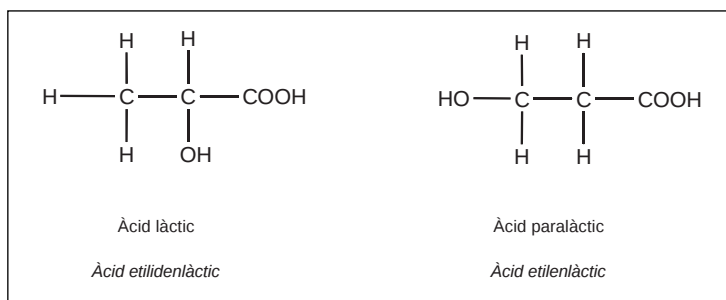


FIGURA 7. Models de benzè i toluè de Rosenstiehl en què els àtoms de carboni estan representats per tetraedres, publicat el 1869.

Possiblement, Van 't Hoff no desconeixia els tetraedres de Pater-nò i de Rosenstiehl, ja que ambdós autors són citats per Meyerhoffer en el preàmbul de l'obra de Van 't Hoff *Stéréochimie* [34]. Ladenburg, per la seva banda, havia proposat un model diferent per al benzè, tri-dimensional, de manera que els sis àtoms de carboni ocuparien els vèrtexs d'un prisma trigonal (figura 2) [35], que avui associem a un isòmer alifàtic del benzè, conegut precisament amb el nom de *prisma*. Hi havia, doncs, tots els elements necessaris perquè algú elaborés una proposta de la disposició espacial dels àtoms en les molècules, utilitzant la geometria tetraèdrica per a les quatre valències del carboni. El mèrit de Van 't Hoff i Le Bel va consistir en l'aportació de proves que una proposta com aquesta estava d'acord amb dades experimentals abundants i incontrovertibles.

EL CAS DE L'ÀCID LÀCTIC

La isomeria de l'àcid làctic va ser durant gairebé tot el segle XIX un dels trencaclosques de la química orgànica [4]. A aquest problema li van dedicar molts esforços tant Wislicenus com una sèrie de primeres figures de l'època, Berzelius, Engelhardt, Crum Brown, Frankland, Duppa i Beilstein. Tant Van 't Hoff com Le Bel van incloure aquests isòmers entre els exemples d'aplicació de la seva teoria. Com la nomenclatura emprada per ambdós autors pot donar lloc a una certa confusió, val la pena fer aquí un petit resum de la història de l'àcid làctic. Aquest àcid havia estat descobert per Scheele a la llet agra el 1780. Fou batejat també per Fourcroy i Vauquelin (1800) com *àcid piromucós*. Berzelius va trobar més tard (1807) en la carn una forma d'àcid làctic que Engelhardt va anomenar *àcid paralàctic*, en entendre que es tractava d'un isòmer de l'àcid làctic de fermentació.



Encara que Crum Brown, Frankland i Duppa acceptaven ja cap al 1865 les fórmules estructurals que aquí es mostren per als àcids làctic i paralàctic, el treball sintètic de Wislicenus el portà a proposar l'existència de tres isòmers de l'àcid làctic, a causa segurament del fet que en al-

gun cas les mostres que obtenia no eren pures sinó barreges dels dos isòmers [36], un dels quals, l'àcid làctic de la carn (o paralàctic), va trobar que era òpticament actiu. En aquells moments, s'empraven més comunament els noms *etilidenlàctic* i *etilenlàctic* per als àcids de fermentació i de la carn, d'acord amb les fórmules estructurals acceptades, que contenen els radicals *etilidè* ($\text{CH}_3\text{-CH=}$) i *etilè* ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), respectivament.

El primer d'aquests isòmers, l'àcid 2-hidroxipropanoic, va ser utilitzat tant per Van 't Hoff com per Le Bel com a exemple de carboni asimètric amb activitat òptica associada. Aquest compost era també anomenat en textos contemporanis o lleugerament posteriors *àcid làctic de fermentació* [37] o *àcid làctic ordinari* [38]. L'altre isòmer, l'àcid 3-hidroxipropanoic, s'anomenava en aquests textos *àcid paralàctic* [37], o *àcid dels líquids de l'economia* [37]. Ja que tant Van 't Hoff com Le Bel fan referència tan sols a l'isòmer òpticament actiu i les seves fórmules els identifiquen clarament amb àcid 2-hidroxipropanoic, s'ha optat per respectar en la traducció el nom donat en cada cas en els articles originals. Per facilitar comparacions amb textos contemporanis de Wislicenus, es presenta aquí una taula amb els diferents noms que rebien els isòmers de l'àcid làctic, que és una adaptació de la presentada per Fisher [4].

TAULA 1
Noms emprats a l'època de Van 't Hoff i Le Bel
per als isòmers de l'àcid làctic

	Àcid 2-hidroxipropanoic	Àcid 3-hidroxipropanoic
Noms	Àcid làctic de fermentació	Àcid làctic de la carn
	Àcid làctic de la llet	Àcid làctic de l'economia
	Àcid làctic normal	Àcid paralàctic
	Àcid piromucós	Àcid sarcolàctic
	Àcid etilidenlàctic	Àcid etilenlàctic
Activitat òptica	actiu	inactiu

Cal remarcar que en les conclusions del seu treball sobre l'àcid làctic, Wislicenus va plantejar la idea a la qual posteriorment Van 't Hoff i Le Bel van donar forma i van sustentar amb dades experimentals:

Si [dues] molècules poden ser estructuralment idèntiques i, no obstant això, posseir propietats diferents, aleshores aquesta diferència s'explica tan sols suposant que és deguda a una disposició diferent dels àtoms en l'espai [39].

5

LA REVOLUCIÓ DE 1874

LA PROPOSTA (VOORSTEL) DE VAN 'T HOFF

En un opuscle de tan sols onze pàgines, publicat el 1874 a Utrecht i finançat pel seu pare, Van 't Hoff va presentar la seva teoria sobre la disposició espacial dels àtoms al voltant d'un àtom de carboni, i va establir les bases per al desenvolupament de l'estereoquímica. El títol d'aquest opuscle era *Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuur-formulas in de ruimte; benevens een daarmee samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen* [«Proposta per a estendre les fórmules estructurals emprades actualment en química a l'espai, junt amb un comentari sobre la relació entre el poder d'activació òptica i la constitució química dels compostos orgànics»]. Cal destacar que aquesta publicació, prèvia a la presentació de la seva tesi doctoral, no hi té cap relació. Un fet curiós, des de la

perspectiva actual, és que, tot i estar la seva teoria basada en dades experimentals de la bibliografia, no apareix ni una sola referència en aquest treball.

Hem pogut identificar deu versions de la *Proposta* i d'articles d'actualització d'aquesta:

- 1874 Versió original en holandès, publicada a Utrecht el 5 de setembre; ocupa onze pàgines. Es desconeix el nombre de còpies que es van imprimir.
- 1874 Traducció francesa amb un títol més concís: *Sur les formules de structure dans l'espace* [40] [«Sobre les fórmules estructurals en l'espai»]. No consta el traductor, se sospita que va ser Van 't Hoff mateix.
- 1875 Traducció francesa en una revista de més difusió, el *Bulletin de la Société Chimique de France* [41]. En aquesta versió es fa esment de l'article de Le Bel.
- 1875 Publicació en forma d'opuscle, titulat *La chimie dans l'espace* (figura 8) [42].
- 1877 Versió alemanya de F. Herrmann, de l'Institut d'Agricultura de la Universitat de Heidelberg, amb una introducció de Johannes Wislicenus, professor de química de la Universitat de Marburg, amb el títol *Die Lagerung der Atome im Raume* [«La disposició espacial dels àtoms en les molècules»] [43]. Es van fer reedicions els anys 1894 i 1908. En un apèndix es van afegir models per fer tetraedres amb cartolina.
- 1887 *Dix années dans l'histoire d'une théorie*, llibre que recull les idees contingudes en les seves publicacions originals, així com la història de l'estereoquímica els deu anys següents a la publicació de *Die Lagerung*. Inclou també l'article de Le Bel, el

pròleg de Wislicenus a la seva versió alemanya i la crítica de Kolbe. Aquest llibre el va dedicar a Le Bel.

- 1891 Publicació de *Chemistry in Space*, traducció anglesa de *Dix années dans l'histoire d'une théorie*, de James E. Marsh [44].
- 1892 Nova edició de *Dix années dans l'histoire d'une théorie*, amb el títol *Stéréochimie* [34], ampliada per W. Meyerhoffer.
- 1901 Traducció anglesa de la *Proposta* recollida en el llibre de Richardson [45], aparentment feta a partir de la versió francesa.
- 2001 Nova traducció anglesa de Ramberg i Somsen a partir de la versió original holandesa [1].

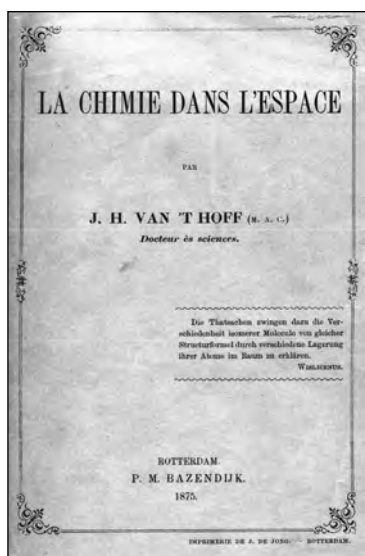


FIGURA 8. Portada de l'edició ampliada de la *Proposta* de Van 't Hoff, publicada un any després a Rotterdam.

La *Proposta* està estructurada en cinc apartats: (1) una introducció, en la qual presenta els objectius del seu treball i planteja la necessitat d'establir estructures espacials de les molècules; (2) una primera part, en què discuteix la relació entre l'existència d'activitat òptica i la presència d'un carboni saturat asimètric; (3) una segona part, en què analitza els compostos amb enllaç doble carboni-carboni; (4) una tercera part, en què discuteix compostos amb enllaç triple, i (5) una secció de conclusions.

En la introducció afirma que les fórmules estructurals emprades en aquell moment (entenem que es tracta de les fórmules de Crum Brown) no estan d'acord amb el nombre d'isòmers que presenten alguns compostos, tot i que no cita cap cas concret, i deixa aquesta discussió per a la primera part. Analitza el nombre d'isòmers d'un àtom de carboni amb diferents nombres de substituents, tant en el cas que es considerin quatre enllaços (dit en terminologia actual; l'autor parla de *atomicitats*) situats en el mateix pla, com en el cas que estiguin dirigits als vèrtexs d'un tetraedre. Fa notar que en aquest segon cas, si el carboni té quatre substituents diferents, existeix dissimetria i haurien de trobar-se dos enantiòmers.

La primera part, la més llarga de la proposta, se subdivideix en dos apartats. El primer comença (a) establint que tot compost òpticament actiu té un carboni asimètric, posant exemples, excloent casos que no han estat prou ben estudiats (alcaloides i albuminoides) i proposant, fins i tot per a l'única excepció que ha trobat, l'explicació que l'activitat òptica reportada per Chancel per a l'alcohol propílic ha d'atribuir-se a alguna impuresa. Continua (b) constatant que els compostos òpticament actius perden llur activitat si deixen de tenir un carboni asimètric per reacció química, i donant exemples de reaccions en què es perd i no es perd el carboni asimètric. Després, (c) reconeix que no tots els compostos amb un carboni asimètric són òpti-

cament actius i proposa les possibles causes: (c.1) l'existència de barreges o de racèmics, (c.2) la poca fiabilitat d'algunes dades experimentals i (c.3) l'existència de casos en què un carboni asimètric pot no ser suficient per a donar activitat òptica; es refereix a les formes meso, en què dos àtoms asimètrics són la imatge especular l'un de l'altre i donen lloc a una molècula simètrica. Un cop plantejada la seva teoria i mostrat que les possibles excepcions poden trobar explicacions raonables, proposa aplicacions de la teoria, com ara la possibilitat que l'existència o absència d'activitat òptica permeti decidir entre dues fórmules alternatives quan la fórmula d'un compost no estigui ben establerta, així com poder triar el camí de síntesi més adient per a un compost, tot relacionant l'existència o absència de carboni asimètric tant al reactiu de partida com al producte de la reacció. Acaba aquesta part amb la predicció d'alguns compostos relativament senzills que haurien de presentar activitat òptica, i de famílies senceres que haurien de ser inactives.

El segon apartat de la primera part estableix la relació entre la presència d'àtoms de carboni asimètrics i el nombre d'isòmers d'un compost. Preveu que, fins i tot en el cas que la seva presència no doni lloc a activitat òptica, com en les formes meso, sí que s'ha de manifestar en el nombre d'isòmers.

A la segona part, que tracta de compostos amb doble enllaç, tot i que no hi ha activitat òptica, mostra com el carboni tetraèdric, que s'uneix en un doble enllaç mitjançant dos vèrtexs contigus del tetraedre, pot permetre establir el nombre d'isòmers.

La tercera part fa un tractament semblant dels enllaços triples, que consistirien en dos tetraedres units per una cara.

LA PUBLICACIÓ DE LE BEL

L'article de Le Bel va ser publicat al *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, el novembre de 1874, tan sols dos mesos més tard que es publicà el de Van 't Hoff en holandès. Tant pel poc temps transcorregut entre ambdues publicacions, com pel fet que la *Proposta* estigués en holandès, així com per l'enfocament diferent dels dos autors, tot sembla indicar que es tracta realment d'una descoberta independent. No hi ha constància que quan van coincidir al laboratori de Wurtz tinguessin discussions sobre l'activitat òptica i sobre la disposició espacial dels àtoms, si bé el fet que Wurtz fos un advocat de la teoria estructural ens fa pensar que els conceptes emprats en aquest laboratori poden haver influït tots dos per arribar a les seves conclusions. Tal com passa amb la seva biografia, tenim molt poca informació al voltant de la publicació de Le Bel. No tenim constància de traduccions contemporànies a altres llengües ni que escrivís posteriorment cap obra relacionada amb l'estereoquímica.

Le Bel comença l'article preguntant-se com podem saber si un compost tindrà activitat òptica. A partir de la relació establerta per Pasteur entre l'asimetria d'un cristall i la seva activitat òptica, proposa que ha d'existir la mateixa relació en el cas de les molècules. És a dir, el seu punt de partida, a diferència de Van 't Hoff, és l'existència d'asimetria molecular, mentre que la forma tetraèdrica al voltant d'un àtom de carboni és una conseqüència que introdueix més endavant. En la introducció fa també una suposició important, que dona una gran generalitat als seus raonaments posteriors, consistent a fer abstracció de la conformació dels grups units a un àtom de carboni, i considerar tan sols el fet que siguin iguals o diferents.

A continuació estableix el seu primer principi, com a hipòtesi,

que un àtom M amb quatre substituents diferents ($MR^1R^2R^3R^4$) és dissimètric i té activitat òptica. Reconeix dues excepcions a aquest principi general: (1) si la molècula és plana no tindrà activitat òptica; (2) si un dels substituents és igual que la resta de la molècula, és a dir, $R^4 = MR^1R^2R^3$, l'activitat òptica dels dos fragments es pot sumar, cosa que fa el compost actiu, o compensar, i el fa inactiu (el que anomenem una forma *meso*).

El segon principi diu que si un compost MA_4 té un pla de simetria i és inactiu, un derivat disubstituït també serà inactiu. Estableix com a cas particular que si una, dues o tres substitucions donen un únic isòmer químic, MA_4 no pot ser sinó tetraèdric i cap derivat disubstituït tindrà activitat òptica.

La següent part del seu article, un cop establerts els principis, consisteix a analitzar la seva aplicació a compostos concrets, començant per derivats del metà, els àcids làctic, màlic, tartàric (on apareix l'excepció de la forma *meso*) i amílic, així com els sucres. Continua amb l'aplicació a compostos amb enllaços dobles (o amb «dues atomicitats lliures») i conclou amb l'aplicació a compostos aromàtics i derivats de la càmfora.

Finalment, planteja un teorema que diu que, si a partir d'un compost simètric s'obté un compost dissimètric, aquest haurà d'aparèixer en forma de racèmic, i l'intenta explicar amb una digressió sobre càlcul de probabilitats.

6

COMENTARI DELS ARTICLES DE VAN 'T HOFF I LE BEL

EL MÈTODE CIENTÍFIC

La publicació de Van 't Hoff ens ofereix un exemple notable de l'aplicació del mètode científic. En primer lloc per l'estructura de la seva *Proposta*, que comença amb una exposició dels problemes que vol resoldre, planteja una hipòtesi i mostra com aquesta permet explicar tot un seguit de dades experimentals, i acaba amb unes conclusions prou concises. En el seu raonament no amaga alguns casos coneguts que podrien entrar en contradicció amb la seva teoria, proposa explicacions raonables i arriba fins i tot a plantejar que alguna dada experimental no és correcta. És també destacable amb quina cura analitza les relacions entre diversos compostos i com la propietat estudiada, l'activitat òptica, s'ha de mantenir o perdre en passar d'un compost a un derivat. Finalment, com pertoca a tota teoria, fa prediccions que s'hauran de verificar posteriorment per via experimental.

Un altre aspecte que és interessant d'analitzar és el de les fonts emprades per Van 't Hoff i Le Bel. Ni l'un ni l'altre donen pràcticament referències bibliogràfiques, citen en algunes ocasions res més que els noms dels autors, i en d'altres donen informació sense especificar-ne l'origen. En total, en els dos articles se citen disset autors diferents, dels quals només tres són comuns. Si deixem de banda les citacions de coneixements que ja es podien considerar clàssics en aquell moment (Pasteur, Bravais, Herschel, Rammelsberg, Chancel, Frankland i Duppa), podríem deduir que molt probablement la informació més recent de què disposaven tots dos provenia de les seves estades en els grups de Wurtz i Kekulé, o del grup de Wislicenus, amb qui no ens consta quin tipus de relació personal podien tenir. Així, tant Wurtz com el seu deixeble Kekulé són citats. Altres autors citats eren o havien estat també deixebles d'un d'aquests dos gegants: Ladenburg, Oppenheim i Erlenmeyer. De Henninger se cita una comunicació privada, i ignorem quina via de coneixement tenien dels dos autors restants citats, De Luynes i Froelich. En resum, no sembla aventurat deduir que eren coneixedors d'una bona part de la informació més recent gràcies als contactes personals amb alguns dels químics orgànics més actius del moment.

Tant Van 't Hoff com Le Bel van fer, posteriorment, treball sintètic que va aportar dades per a la discussió de la teoria del carboni tetraèdric, alhora que van trobar explicacions a les suposades discrepàncies. Per exemple, Van 't Hoff va mostrar que l'activitat òptica atribuïda per Berthelot a l'estirè (predit com a inactiu) es devia a impureses. Malgrat això, un dels trets remarcables de la proposta d'aquests dos autors és que el seu treball és estrictament teòric i es basa en la sistematització de dades experimentals aportades per diversos investigadors. Enllaça, doncs, aquest treball amb algunes de les grans

fites en la història de la química moderna, com ara la taula periòdica de Mendeléiev, les electronegativitats de Pauling, la teoria d'àcids i bases tous i durs d'Ahrland, Chatt i Davies, la teoria de repulsió de parells d'electrons de valència (VSEPR) de Gillespie i Nyholm o la teoria de les relacions isolobulars de Hoffmann.

Hem vist més amunt com algunes de les idees finalment establertes per Van 't Hoff i Le Bel havien estat avançades per altres autors. Una idea clau, que l'existència d'isòmers en alguns casos tan sols podria explicar-se tenint en compte una certa disposició espacial dels àtoms, va ser ja avançada per Wislicenus [39], i el recurs al tetraedre havia estat suggerit per Butlerov i Paternò, i emprat amb timidesa per Kekulé. També estava prou estesa la teoria que havia d'existir una relació entre dissimetria i activitat òptica, gràcies al treball i les idees de Pasteur, tot i que a falta d'una formulació clara de l'estructura tridimensional de les molècules, la dissimetria molecular devia ser un concepte abstracte que ningú no sabia com aplicar. El cop de geni dels nostres dos autors va consistir a relacionar idees inconcretes (estructura espacial, forma tetraèdrica, dissimetria) amb un conjunt de dades experimentals (presència o absència d'activitat òptica, fórmules estructurals de Crum Brown, nombre d'isòmers coneguts de diversos compostos), i donar-los un encaix gairebé perfecte.

Hi ha alguna dada errònia, com la utilització d'una fórmula incorrecta per a la càmfora i el borneol, proposades per Kekulé, o l'atribució d'activitat òptica al cimè, que Le Bel va assumir possiblement influït per la fórmula de Ladenburg del benzè. També pot donar lloc a confusió l'ús dels noms *àcid etilenlàctic* i *àcid làctic normal* per referir-se als àcids 3-hidroxí- i 2-hidroxipropanoic, respectivament. Ja s'ha comentat més amunt el trencaclosques que representava en aquella època la identificació dels isòmers de l'àcid làctic, i la taula 1 pot ser

d'alguna utilitat per resoldre els dubtes en llegir els articles de Van 't Hoff i Le Bel, en els quals s'ha optat per deixar els noms que figuren en les versions originals abans que els noms actuals.

Una de les virtuts de les teories científiques importants és la seva capacitat d'aplicar-se més enllà del que els seus creadors havien previst en el moment d'elaborar-les. En el cas que ens ocupa, la teoria estereoquímica es va poder aplicar al cap de poc temps a l'explicació de les calors de combustió i a la interpretació de mecanismes de reaccions. Per altra banda, la idea que les valències d'un àtom es dirigeixen cap als vèrtexs d'un tetraedre, fins i tot quan aquest forma un enllaç doble o triple, encaixa perfectament amb els conceptes vigents d'hibridació d'orbitals atòmics. En efecte, els enllaços dobles i triples els expliquem habitualment mitjançant orbitals de tipus π , però una explicació per orbitals híbrids sp^3 és completament equivalent des del punt de vista matemàtic.

PARALLELISME I DIFERÈNCIES ENTRE VAN 'T HOFF I LE BEL

Pel que fa a la simultaneïtat dels descobriments de Van 't Hoff i Le Bel, no tenim dades que ens permetin deduir que cap dels dos tingués coneixement previ de les idees de l'altre, tot i haver coincidit a París, al laboratori de Wurtz. Sabem també que en el llibret *La chimie dans l'espace*, publicat per Van 't Hoff un any més tard que la seva *Proposta*, reconeixia que Le Bel havia arribat a la mateixa idea, si bé d'una manera més abstracta [42]. Segons Grossman [46], les propostes d'ambdós autors són en realitat dues teories ben diferents, basades en suposicions diferents i adreçades a explicar fenòmens diferents, que han estat barrejades per generacions posteriors d'historiadors.

Encara que la història de la química ha consagrat l'estructura tetraèdrica dels àtoms de carboni i la relació entre activitat òptica i asimetria com una contribució de Van 't Hoff i Le Bel, hi ha poques semblances i força diferències entre les seves publicacions. Les principals coincidències consisteixen en (1) l'afirmació que un àtom de carboni asimètric en una molècula dóna lloc a activitat òptica, (2) la proposta que el grup format per un àtom de carboni saturat i els seus substituents té forma tetraèdrica i (3) l'ús d'alguns exemples comuns per donar suport a llurs propostes. En realitat, aquestes tres coincidències constitueixen el cor de la revolució que va suposar el naixement de l'estereoquímica. Les coincidències, però, s'acaben aquí. Fins i tot l'ordre en què planteja cada autor els dos punts bàsics és invers.

Comencem pels títols. Mentre Van 't Hoff parla de fórmules estructurals en l'espai, i no d'activitat òptica, Le Bel parla tan sols de fórmules atòmiques i poder rotatori. La interpretació que fa Ramberg és que l'objectiu de Le Bel, més que introduir el concepte d'estructura tridimensional de les molècules, és la predicció del poder rotatori. El seu primer principi (un carboni amb quatre substituents diferents és dissimètric i té poder rotatori) s'estableix d'entrada, sense explicar com s'hi arriba, pressuposant disposició espacial (és a dir, tetraèdrica), si bé sense dir-ho explícitament. La idea del tetraedre surt en el segon principi, relacionada amb el fet que compostos mono-, di- i trisubstituïts donen tan sols un isòmer. Van 't Hoff, per altra banda, rebutja d'entrada la possibilitat que l'àtom de carboni sigui pla, ja que aquesta geometria donaria lloc a més isòmers dels que s'observen experimentalment.

Una altra diferència important es troba en l'estructura dels dos articles. Com s'ha comentat més amunt, Van 't Hoff fa una presenta-

ció molt més estructurada, i així el seu article és relativament fàcil de llegir, mentre que Le Bel fa un article molt menys estructurat i de lectura una mica més recargolada. També la capacitat didàctica de Van 't Hoff és més gran, gràcies als esquemes de tetraedres que acompanyen els seus arguments. En canvi, el raonament més abstracte de Le Bel resulta més difícil de seguir ja que cap dibuix ajuda a entendre les relacions espacials que discuteix.

Alguns dels problemes de comprensió que ens planteja l'article de Le Bel poden estar relacionats amb la seva tendència a considerar tri-dimensionals molècules planes [21]. Així, tot sembla indicar que va adoptar l'estructura de prisma trigonal proposada per Ladenburg per al benzè, fet que explicaria la seva referència a un isòmer òpticament actiu del cimè. També considerava una estructura antiplanar de l'etilè, indicant que els derivats 1,2- disubstituïts devien ser separables en dos enantiòmers, i va dedicar esforços a l'aïllament d'aquestes espècies que, hipotèticament, devien presentar activitat òptica.

Pel que fa als enllaços dobles, Van 't Hoff els visualitza com si estiguessin formats per compartició d'una aresta dels tetraedres dels dos àtoms de carboni, fet que li permet deduir que els substituents han de ser coplanars i per tant no poden donar lloc a activitat òptica. Al mateix temps, aquesta disposició espacial li permet distingir entre isòmers *cis* i *trans*, amb la qual cosa resol casos d'isomeria que no havien trobat explicació. Le Bel, en canvi, considera tant la possibilitat que els substituents dels dos carbonis siguin coplanars com que estiguin en plans perpendiculars, cas en el qual podria haver-hi activitat òptica de la mateixa manera que en un carboni saturat asimètric. La falta de prou exemples coneguts de derivats de l'etilè li impedeix treure'n una conclusió. Més tard, Van 't Hoff explicaria aquestes diferències d'una manera molt elegant (*Stéréochimie*, 1892):

El Sr. Le Bel i jo vàrem abordar el problema de forma una mica diferent: mentre que el Sr. Le Bel volia esperar els resultats d'investigacions posteriors per decidir si els quatre grups units als carbonis amb enllaç doble estan o no al mateix pla, la meua manera de veure em va conduir de seguida a admetre que aquests quatre grups són de fet al mateix pla. No obstant, alguns anys més tard, el Sr. Le Bel, basant-se en investigacions dels Srs. Kekulé i Anschütz, es va pronunciar en el mateix sentit, de manera que, tot i que vàrem arribar per vies diferents, les nostres concepcions han acabat per coincidir completament.

L'article de Van 't Hoff és també més contundent pel que fa a les dades aportades, a la discussió d'explicacions de les aparents excepcions i a la formulació de prediccions. Així, cita més de quaranta compostos com a exemples d'aplicació de les seves regles, mentre que Le Bel en cita uns vint-i-cinc; ambdós autors coincideixen en tan sols nou exemples (àcids camfòric, làctic, màlic i tartàric; asparagina, càmfora, glucosa, mannitol i α -pinè). Van 't Hoff s'atreveix a fer esment d'una excepció a la seva regla, la de l'alcohol propílic (actiu segons Chancel), justificant-la per la presència d'impureses, mentre que Le Bel no menciona cap excepció. A més, Van 't Hoff fa prediccions explícites, com ara quins són els compostos actius més senzills de les famílies d'àcids carboxílics, alcohols, diols, hidrocarburs saturats i hidrocarburs aromàtics.

Un aspecte que explica molt bé Le Bel és l'absència d'activitat òptica en compostos amb carbonis asimètrics per l'existència de formes meso. Ho explica com una de les dues excepcions esmentades en el seu «primer principi general»:

l'últim radical que substitueix un A [d'un grup MA_4] pot estar format pels mateixos àtoms que tota la resta de l'agrupació amb la qual es combi-

na, i l'efecte d'aquests dos grups iguals sobre la llum polaritzada pot compensar-se o sumar-se: si té lloc una tal compensació, el cos serà inactiu.

Aquesta idea l'aplica després per a explicar els casos de l'àcid taràric i de l'eritritol. Van 't Hoff, en canvi, passa de puntetes sobre aquest tema, i l'única menció que en fa és aquesta tan ambigua, dins la tercera possible causa que alguns compostos no compleixin les seves regles:

[...] la condició «carboni asimètric» no és suficient per a l'activitat òptica, ja que aquesta no depèn tan sols de la diversitat mútua dels grups lligats a un àtom de carboni, sinó també de la pròpia naturalesa d'aquests grups.

Per contra, Van 't Hoff encerta a explicar l'absència d'activitat òptica en el cas de mescles racèmiques, cosa que no fa Le Bel.

Una diferència conceptual important entre els dos articles es troba en el fet que Le Bel considerés l'activitat òptica relacionada amb l'existència de dissimetria molecular, i el carboni asimètric és només un cas concret de dissimetria. En canvi, Van 't Hoff es queda amb l'asimetria d'un únic àtom. Més tard, en el seu llibre *La chimie dans l'espace*, incorporaria també l'asimetria de la molècula en el seu conjunt com a causa d'activitat òptica. Segons Paoloni [47], aquest canvi entre la *Proposta* i *La chimie dans l'espace* es produeix segurament perquè entremig Van 't Hoff va llegir l'article de Le Bel.

També s'ha de ressaltar l'originalitat del *teorema* de Le Bel, segons el qual per reacció de compostos simètrics tan sols es poden obtenir mescles racèmiques de compostos dissimètrics. Seguint aquest criteri, va proposar la utilització de diversos factors asimètrics per tal d'in-

duir una síntesi enantioselectiva, com ara catalitzadors, enzims o llum polaritzada [21]. Aquest concepte no el trobem, en canvi, en l'article de Van 't Hoff. La idea implícita en el teorema de Le Bel, que una propietat dissimètrica només pot resultar a partir d'una causa també dissimètrica, formulada uns quants anys més tard per Pierre Curie [48], forma part del bagatge conceptual sobre simetria emprat actualment per químics i físics [21].

HIPÒTESI ESTRUCTURAL ENFRONT COMPORTAMENT DINÀMIC

Implícita en la proposta d'estructura tridimensional hi ha la suposició que els àtoms en una molècula ocupen posicions fixes. Si hom hagués suposat que les molècules són ens dinàmics, a les quals els àtoms es mouen sense parar, difícilment s'hauria pogut fer un plantejament com el de Van 't Hoff i Le Bel. Tot i que en els seus articles originals no es comenta aquest aspecte, no hem d'excloure que Van 't Hoff fos conscient d'aquest problema.

La consciència que l'adopció de la hipòtesi estructural implica menysprear l'existència de moviments dels àtoms es manifesta ja, encara que de manera simplificada, al principi de la primera edició de *La chimie dans l'espace* (1875). La incorporació d'aquest comentari podria representar un intent de Van 't Hoff de contrarestar les crítiques de Berthelot per no haver tingut en compte els moviments vibracionals i rotacionals dels àtoms dins d'una molècula [49], i que atribuïa el diferent poder rotatori dels enantiòmers a «la diferent orientació dels moviments vibracionals» de les molècules [50].

El 1888, per exemple, Victor Meyer destacava que les tres hipòtesis principals en la versió alemanya de la *Proposta* (*Die Lagerung der*

Atome im Raume) eren: la disposició tetraèdrica de les valències, la lliure rotació al voltant dels enllaços senzills carboni-carboni i la rotació restringida al voltant d'enllaços dobles. No considerar la lliure rotació al voltant d'enllaços senzills hauria fet preveure més isòmers dels que existeixen. Van 't Hoff mateix, a *Stéréochimie* (1892), manifesta el següent en relació amb l'existència d'isòmers:

La diferència devia atribuir-se ja sigui a la posició relativa dels àtoms, ja sigui a una diferència en el seu moviment. Jo vaig seguir la primera d'aquestes dues direccions originalment i vaig atribuir l'origen de la isomeria observada a una diferència en la posició relativa dels àtoms. Aquesta interpretació dóna lloc de seguida a una objecció que s'ha de descartar: que una noció precisa sobre la posició relativa dels àtoms ha de tenir en compte també el seu moviment, ja que l'existència d'aquest moviment és igualment probable que la dels mateixos àtoms. No obstant, tot porta a admetre una periodicitat d'aquest moviment atòmic i, per tant, en una investigació preliminar podem imaginar la posició relativa d'aquests àtoms en una de les fases del seu moviment, tot fent abstracció del moviment en una primera instància.

En aquells temps, el caràcter dinàmic de les molècules feia que molts dubtessin que mai es pogués arribar a observar llurs estructures tridimensionals. Stewart, en la introducció del seu llibre, va resumir molt bé el dilema entre estructura i moviment dels àtoms dins una molècula [51]:

Els àtoms d'una molècula es pot suposar que es troben en un estat de vibració contínua, però aquesta vibració tan sols els fa desplaçar al voltant de posicions fixes, de manera que en tot moment dos àtoms són a

una certa distància l'un de l'altre, i els seus moviments no els separen mai de manera apreciable. Per tant, és convenient ignorar aquests moviments atòmics i tractar la molècula com si fos una sèrie d'àtoms, les posicions relatives dels quals varien tan sols durant el decurs de reaccions intramoleculars.

Convé recordar aquí que aquesta hipòtesi estructural es va establir formalment mitjançant l'aproximació de Born-Oppenheimer per a l'estudi de l'estructura electrònica, plantejada mig segle més tard! Prescindir d'un aspecte de la realitat, encara que sigui teòric, per poder acotar l'estudi d'un altre aspecte que interessa més i del qual es té més informació, és una aproximació metodològica bàsica per a l'avenç de la ciència. Conscientment o inconscientment, Van 't Hoff i Le Bel van donar un pas endavant perquè van ser capaços de prescindir dels aspectes dinàmics de l'estructura molecular.

7

IMPACTE I SEQÜELES

RESISTÈNCIA I ACCEPTACIÓ DELS CONTEMPORANIS

Encara que actualment ens referim a la fundació de l'estereoquímica esmentant conjuntament els articles de 1874 de Van 't Hoff i Le Bel, durant un cert temps la major part del debat en el món científic europeu es va centrar sobre la proposta del primer, sense que hi hagi molts testimonis que avalin la participació del segon en aquest debat. Van 't Hoff es va encarregar de publicar el 1875, pagant ell mateix les despeses de publicació, un opuscle amb una versió en francès de la seva proposta, titulat *La chimie dans l'espace* (figura 8), que va enviar a uns quants químics eminents, com Baeyer, Berthelot, Butlerov, Frankland, Hofmann, Kekulé, Wurtz i Wislicenus, junt amb models de tetraedres en cartolina [19] (figura 9). També cal recordar que va ser Van 't Hoff mateix qui va fer constar diverses vegades la contribució independent de Le Bel.



FIGURA 9. Models de tetraedres en cartolina emprats per Van 't Hoff per representar diversos compostos orgànics. Reproduït amb autorització del Museum Boerhaave Leiden.

La proposta de Van 't Hoff va tenir defensors i detractors. Entre els defensors podem trobar Adolf von Baeyer, Hans Landolt, Adolphe Wurtz i, sobretot, Johannes Wislicenus. Ramberg fa notar que, mentre les crítiques van ser públiques, les mostres d'acceptació i de suport van ser privades [19]. Personatges de la importància d'Alexander Claus, Rudolf Fittig, Marcelin Berthelot i Hermann Kolbe, s'hi van oposar de manera més o menys acarnissada. Una mostra de la poca acceptació que va tenir el treball de Van 't Hoff a Holanda ens la dóna el fet que la seva candidatura a la Reial Acadèmia de Ciències holandesa va ser rebutjada el 1880 perquè no tenia el nombre de vots suficients. No va ser fins el 1885 que finalment la van acceptar, i encara amb una majoria ben escassa. Com sol passar, la història ha col·locat en el seu lloc Van 't

Hoff, mentre que del principal opositor a la seva entronització a l'Acadèmia, A. P. N. Franchimont, difícilment trobem referències, tot i que va ser el primer catedràtic de Química Orgànica a Leiden.

L'oposició més radical, però, la va trobar Van 't Hoff, tres anys més tard de la publicació de la seva proposta, en un article d'una figura prominent com Kolbe [52]. Es fa difícil resumir en poques línies la virulència del seu atac, i resulta formatiu fer una lectura completa del seu article. Tot i això, ens conformarem aquí a reproduir els paràgrafs següents (les negretes i les notes entre claudàtors són del traductor):

[Van 't Hoff] sembla no trobar-li el gust a la recerca química exacta. Ha trobat més convenient muntar-se a un Pegasus (òbviament, prestat per l'Escola Veterinària) i proclamar a *La Chimie dans l'Espace* com durant el seu vol temerari cap al cim del Parnàs químic, els àtoms se li han aparegut com agrupats a través de l'espai universal.

És completament impossible criticar aquest pamflet en detall perquè les foteses fantasioses que conté són completament carents de realitat factual i són **completament incomprensibles** per a qualsevol investigador amb el cap clar.

[Llegint l'opuscle] tothom es convencerà que aquestes frases, llegides en el seu context, són tan barroques i incomprensibles com aïllades.

És característic dels temps actuals acrítics i enemics de la crítica que dos químics **virtualment desconeguts**, un d'una escola veterinària [Van 't Hoff], l'altre d'un institut d'agricultura [Herrmann, que traduí la *Proposta* a l'alemany], jutgin els problemes més profunds de la química que probablement mai seran resoltos.

És un signe dels temps que els químics moderns es vegin en la urgència i amb la capacitat de tenir una explicació per a tot i, si l'experiència ad-

quirida no és suficient, aleshores són perfectament feliços d'invocar **explicacions sobrenaturals**.

En uns altres paràgrafs es poden trobar també qualificatius com «presumptuós», «insolència» o «pròxim a la bruixeria i a l'exorcisme». Van 't Hoff va recollir algunes d'aquestes invectives en la introducció de la conferència inaugural de la Càtedra de Química, Mineralogia i Geologia a la Universitat d'Amsterdam, l'11 d'octubre de 1878, segons Labinger i Weininger [50], probablement perquè era conscient que l'estil desmesurat de les crítiques de Kolbe afavoria les idees atacades. Però la resta de la seva conferència no la va dedicar a defensar-se, sinó a fer una dissertació sobre el paper que té la imaginació en la ciència. Aquesta dissertació va ser traduïda a l'alemany pel seu deixeble E. Cohen, que la va incloure a la biografia del seu mestre, publicada a la sèrie *Grösse Männer, Studien zur Biologie des Genies*, de la qual era editor Wilhelm Ostwald [8]. Més tard va ser publicada independentment en versió anglesa de G. F. Springer [53].

Uns altres químics de prestigi es van mostrar escèptics, entre ells August Kekulé, Lothar Meyer i August von Hofmann. Pasteur, per la seva banda, no va esmentar Van 't Hoff a les seves conferències de 1875 i 1883, però sí citava freqüentment Le Bel, a qui reconeixia com a deixeble seu [21]. Segons Snelders [54], aquesta actitud es pot comprendre perquè molts científics encara no creien en l'existència d'àtoms i molècules com a objectes reals, sinó més aviat com a models. En paraules de Kekulé,

La qüestió de l'existència dels àtoms té poca significació des del punt de vista químic: aquesta discussió correspon més aviat al terreny de la metafísica.

També Snelders [54] discuteix en detall alguns dels contraexemples que es van presentar per desautoritzar Van 't Hoff, i com aquest i alguns deixebles seus van fer experiments que demostraven la validesa de la seva proposta en aquests casos. Com a exemple, podem citar el cas de l'estirè, que no conté cap àtom de carboni asimètric. Berthelot [55] deia que aquest compost és òpticament actiu, en contradicció amb la teoria de Van 't Hoff. Aquest últim va repetir els experiments de Berthelot i va mostrar que l'activitat òptica es devia a un altre compost que s'obtenia barrejat amb l'estirè, aïllant-lo i determinant per anàlisi química que, a diferència de l'estirè, conté oxigen.

Ja s'ha esmentat més amunt que Berthelot criticà la mateixa idea d'estructura molecular, tot fent recurs al caràcter dinàmic de les molècules, al qual atribuïa fins i tot l'existència d'isòmers. La feblesa de l'argumentació de Berthelot residia en el fet que no aportava cap manera de comprovar experimentalment les seves propostes. D'altres crítiques als conceptes inherents en la teoria estereoquímica van provenir de Wilhelm Lossen, que tenia dificultats a entendre que es pogués parlar de la distribució tetraèdrica de les forces d'enllaç d'un àtom, quan aquestes forces impliquen parells d'àtoms. Tampoc entenia quin significat tenen els vèrtexs compartits de dos tetraedres en una molècula lineal com la de l'acetilè. Aquestes objeccions semblen naturals durant la fase introductòria d'una nova teoria, en què conceptes força abstractes no tenen encara el suport d'una informació més tangible ni es disposa d'un hàbit de manipular mentalment els nous conceptes. Un altre tipus d'oposició va ser la que van exercir Fittig i Anschütz, que es referien a l'aplicació de la teoria a compostos concrets.

Entre les reaccions positives, una de les més entusiastes va ser la

de Jan Willem Gunning, professor de química a Amsterdam. Aquest va organitzar una trobada entre Van 't Hoff i l'emperador del Brasil, Dom Pedro II, que es trobava de viatge per Europa amb el pseudònim de *Pedro d'Alcántara* i que tenia un gran interès per les ciències naturals. També a Holanda, el 1875 es va llegir la primera tesi emprant la teoria de Van 't Hoff, realitzada per Gustav Bremer i dirigida per Eduard Mulder, que havia estat el director de tesi de Van 't Hoff. Sembla clar que un dels factors més favorables per a l'acceptació internacional va ser la traducció a l'alemany de la *Proposta* que va fer F. Herrmann, a iniciativa de Wislicenus el 1877. Va ser també Gunning qui el va proposar com a candidat a la Reial Acadèmia de Ciències holandesa, tot i que en una primera ocasió amb poc èxit, tal com s'ha comentat més amunt.

La mateixa desmesura que va mostrar Kolbe en els seus atacs a Van 't Hoff la va emprar per atacar les idees d'altres químics contemporanis, com ara Kekulé, a qui va acusar d'estar «ple de fantasies sense cap base real», intentant ridiculitzar els seus «somnis químics» [56]. Aquesta actitud va fer que, tot i la gran estatura científica de Kolbe, anés perdent credibilitat i acabés afavorint el reconeixement de la proposta de Van 't Hoff. Aquest, a l'edició de 1892 del llibre *Dix années...*, digué que, un cop mort Kolbe, havia desaparegut la resistència a la teoria del carboni tetraèdric a Alemanya i restava tan sols a França l'oposició de Berthelot. La combinació de tots els factors comentats va fer que cap a 1893 l'oposició a les tesis de Van 't Hoff hagués cedit gairebé del tot i la seva proposta fos generalment acceptada. A partir d'aleshores, comencen a proliferar els reconeixements, tal com es pot copsar en el resum de les distincions que s'inclou més amunt, en la secció biogràfica.

Un índex del poc impacte que va tenir Le Bel en comparació amb

Van 't Hoff el trobem en l'extensa biografia que Rocke ha dedicat a Kolbe [56], i que és una mena de compendi de la química orgànica d'aquell temps, on el nom de Le Bel no apareix. Els desaforats atacs de Kolbe a la teoria del carboni tetraèdric sembla que es van dirigir cap a Van 't Hoff i als qui li van donar suport, però va ignorar Le Bel. El mateix succeí amb les crítiques posteriors fetes per Berthelot, Fittig i Michael a la teoria de la química en l'espai, que van ser contestades per Van 't Hoff o Wislicenus, però no per Le Bel.

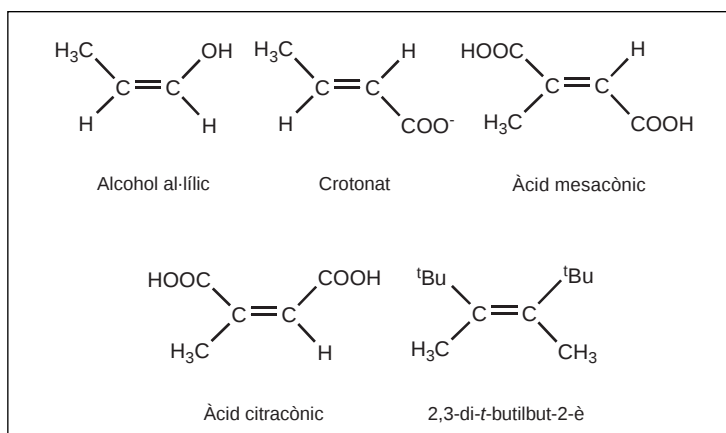
LA CONSOLIDACIÓ DE LA TEORIA

Tot i el caràcter purament teòric dels seus articles seminals, tant Van 't Hoff com Le Bel van dedicar-se durant uns anys a comprovar experimentalment les seves prediccions, les suposades excepcions i possibles extensions de la seva teoria. Le Bel, per exemple, va utilitzar fongs per resoldre mescles racèmiques. Va demostrar que la pèrdua d'activitat òptica de l'alcohol amílic⁴ en ser transformat en amilat de sodi i sotmès a l'acció de la calor es deu a la formació d'una mescla racèmica. Ho va fer eliminant d'aquesta mescla l'alcohol levògic per l'acció de floridura i comprovant que el resultat és l'alcohol dextrògic amb la seva activitat òptica característica [57]. També va aplicar aquesta tècnica per a resoldre sals d'amoni quaternàries i demostrar així que el nitrogen asimètric també és òpticament actiu [58].

Una altra activitat de Le Bel que s'ha de comentar aquí és el seu intent d'aïllar espècies òpticament actives de carbonis asimètrics

4. El prefix *amil-* es refereix al radical 2-pentil.

amb doble enllaç. Pensava que en presència de substituents voluminosos el grup olefina hauria de perdre la planaritat. Amb aquesta idea va fer proves de resolució d'alcohol al·lílic, crotonat d'amoni i àcids mesacònic i citracònic, amb congestió estèrica creixent [59]. Finalment, va haver d'acceptar que «es pot concloure d'aquesta recerca que els derivats de l'etilè tenen realment la forma plana que se'ls havia atribuït». La intuïció de Le Bel, però, ha pres cos en un compost caracteritzat un segle més tard, el 2,3-di-*t*-butilbut-2-è (figura 10), que presenta un angle de torsió al voltant del doble enllaç de 16 graus [60]. Aparentment, aquest compost no ha estat resolt en els seus dos enantiòmers, i la seva estructura cristal·lina correspon a un grup espacial de simetria que implica la presència d'ambdós isòmers.



D'altres fites importants per a l'acceptació generalitzada de les propostes stereoquímiques de Van 't Hoff i Le Bel són les publicacions de la teoria de la tensió de Baeyer (1885) i les descripcions de la constitució de benzildioximes que va fer Victor Meyer (1888). En

el primer cas, Baeyer va proposar que la inestabilitat dels poliacetils que va preparar (són explosius) es devia a la desviació dels angles d'enllaç respecte dels tetraèdrics, i va establir a més una correlació entre les calors de combustió de diversos compostos orgànics i els angles d'enllaç previstos segons la teoria del carboni tetraèdric. Si fins aleshores l'estereoquímica s'havia aplicat tan sols a explicar l'activitat òptica i el nombre d'isòmers, s'afegien ara una altra propietat física (calors de combustió) i una propietat química relacionada (inestabilitat, caràcter explosiu) a allò que es podia explicar amb aquesta teoria. Pel que fa a Victor Meyer, a més dels seus articles sobre les benzildioximes, va publicar amb Paul Jacobsen un llibre de text de química orgànica molt voluminós el 1893 [61], que va ser el primer en emprar la teoria espacial com a principi bàsic.

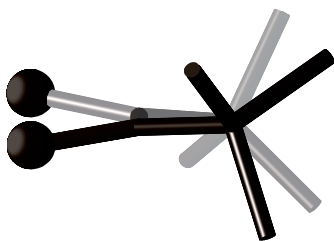


FIGURA 10. Estructura de l'esquelet carbonat de la molècula de 2,3-di-*t*-butilbut-2-è, que mostra la seva desviació de la planaritat que la fa quiral, tal com anticipava Le Bel per al cas d'un doble enllaç amb substituents voluminosos. L'estructura cristal·lina, però, presenta un centre d'inversió, per la qual cosa n'apareixen els dos enantiòmers i el compost és òpticament inactiu.

Emil Fischer va publicar un article [62], que es considera històric, sobre la configuració dels sucres, en el qual va aplicar els con-

ceptes estereoquímics desenvolupats per Van 't Hoff i Le Bel. El seu treball sobre els sucres el va fer mereixedor del Premi Nobel de Química l'any 1902, just l'any següent que l'obtingués Van 't Hoff. El comitè Nobel va esmentar explícitament l'ús que Fischer va fer de la teoria del carboni tetraèdric per a determinar l'estereoquímica dels sucres.

Arthur Hantzsch i el seu deixeble Alfred Werner van intentar establir l'estereoquímica d'àtoms diferents del carboni, en un treball que va formar part de la tesi doctoral de Werner i que es va publicar el 1890 [63]. Aquest últim va presentar la seva tesi doctoral (Universitat de Zúric, 1895) sobre la disposició espacial dels àtoms en molècules que contenen nitrogen. Seguint el camí de Van 't Hoff i Le Bel, va ampliar l'horitzó de l'estereoquímica en proposar les geometries octaèdrica i pla-quadrada al voltant dels àtoms de cobalt i de platí, respectivament, en els seus complexos. Tal com havien fet els seus predecessors amb el carboni, aquesta disposició espacial li permetia explicar i predir el nombre d'isòmers que havia de tenir un determinat compost. Ell mateix, amb els seus col·laboradors, va preparar i separar enantiòmers de complexos de cobalt que permeteren corroborar la hipòtesi de l'entorn octaèdric d'aquest ió metàl·lic. Werner, considerat el fundador de la química de coordinació, va rebre també el Premi Nobel l'any 1913.

Com a indicador de l'impacte que la teoria del carboni tetraèdric va tenir sobre el desenvolupament de la química a finals del segle XIX podem emprar la bibliografia que donava Stewart [51] el 1907, una llista que «no pretén ser completa»: entre 1886 i 1905 apareixen trenta-set llibres sobre estereoquímica. També podem citar Weyer [27], que compara els vint compostos òpticament actius coneguts el 1874 amb els més de nou-cents descrits trenta anys més tard.

La difracció de raigs X va proporcionar, molts anys més tard, l'evidència més directa de la disposició tetraèdrica dels àtoms enllaçats a un carboni, quan el 1914 William Henry Bragg i William Lawrence Bragg, pare i fill, van resoldre l'estructura del diamant [64, 65]. Reggelin es meravella [66] pel fet que «la comunitat química no va celebrar aquesta comunicació com una confirmació triomfal de la hipòtesi tetraèdrica». De fet, aquest autor no fa més que reproduir les paraules de Linus Pauling, que se sorprenia que en els quaranta anys transcorreguts entre les publicacions de Van 't Hoff i Le Bel i la de Bragg cap científic hagués proposat per al diamant una estructura basada en el tetraedre, tot i que cita una suposada predicció d'A. Nolde el 1891 que no s'ha pogut documentar [67]. Tanmateix, en els articles dels Bragg, en els quals s'estableix clarament que cada àtom de carboni està envoltat d'altres quatre àtoms en disposició tetraèdrica, no es fa la més mínima menció a la relació que aquesta dada pot tenir amb l'estereoquímica dels compostos orgànics. Tal vegada tot això no és més que un resultat de la compartimentació de la ciència, de manera que els químics que s'ocupaven dels compostos orgànics no s'interessaven pel diamant ni pels experiments de raigs X i a l'inrevés. La difracció de raigs X va continuar proporcionant evidències més directes de la presència de carbonis tetraèdrics en compostos orgànics, com la determinació estructural de la forma dextrògira de l'àcid tartàric [68]. Encara van haver de transcórrer uns quants anys fins que Bijvoet establís el mètode que permet determinar la configuració absoluta d'un compost quiral, aplicant-lo al cas del (+)-tartrat de rubidi i sodi [69].

Per concloure aquest comentari sobre l'impacte dels articles de Van 't Hoff i Le Bel, podem dir que la seva teoria purament geomètrica va trobar una traducció al llenguatge de la mecànica quàntica

quan Linus Pauling, el 1931, va demostrar que la combinació dels orbitals atòmics s i p de la capa de valència dóna lloc a quatre orbitals híbrids dirigits cap als vèrtexs d'un tetraedre. També el llenguatge de la mecànica quàntica trobava una traducció a la proposta de Van 't Hoff i Le Bel.

8

SOBRE LES FÓRMULES ESTRUCTURALS EN L'ESPAI

per J. H. van 't Hoff⁵

Que em sigui permès exposar aquí breument, a títol de comunicació preliminar, alguns conceptes que em semblen susceptibles d'aplicació; proposar-los per a la seva discussió, i aprofitar aquesta per desenvolupar i donar més precisió a les meves idees, aquest és el meu objectiu.

Com sigui que el punt de partida de les consideracions següents es troba en la química de les combinacions del carboni, no m'ocuparé, per ara, més que d'allò que s'hi refereix.

És cada cop més reconegut que les fórmules estructurals⁶ adoptades generalment són incapaces d'explicar certs casos d'isomeria; ara bé, això tal vegada és perquè no ens hem pronunciat amb prou claredat sobre la situació real dels àtoms.

5. J. H. VAN 'T HOFF, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.*, 9 (1874), p. 445-454.

6. En la versió original, *fórmules de constitució*.

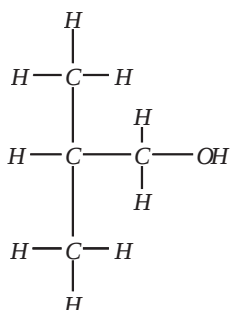


Fig. I

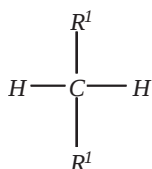


Fig. II

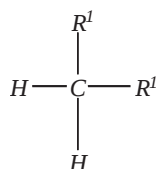


Fig. III

Si s'admet que aquests es troben sobre un pla —com, per exemple, l'alcohol isobutílic (figura I), al qual les quatre afinitats de l'àtom de carboni es representen per quatre direccions situades al pla i perpendiculars entre si— i que s'aplica aquesta hipòtesi als derivats del metà (per prendre el cas més senzill), obtinguts en substituir successivament els diferents àtoms d'hidrogen per grups univalents R^1 , R^2 , etc., arribarem al nombre d'isòmers següent:

un per a CH_3R^1 i per a $\text{CH}(\text{R}^1)_3$,

dos per a $\text{CH}_2(\text{R}^1)_2$ (figures II i III), per a $\text{CH}_2(\text{R}^1\text{R}^2)$ i per a $\text{CH}(\text{R}^1)_2\text{R}^2$,

tres per a $\text{CH}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)$ i per a $\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$ (figures IV, V i VI);

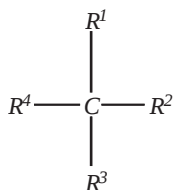


Fig. IV

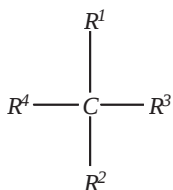


Fig. V

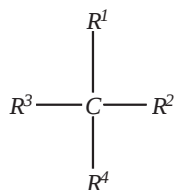


Fig. VI

nombre, evidentment, molt més gran que el d'isòmers que coneixem a hores d'ara.

La teoria, en canvi, s'adiu amb els fets si adoptem una hipòtesi, consistent a imaginar que les afinitats de l'àtom de carboni estan dirigides cap a les puntes d'un tetraedre, el centre del qual estaria ocupat pel mateix àtom de carboni. El nombre d'isòmers es reduiria aleshores simplement a:

un per a CH_3R^1 , $\text{CH}_2(\text{R}^1)_2$, $\text{CH}_2(\text{R}^1\text{R}^2)$, $\text{CH}(\text{R}^1)_3$ i $\text{CH}(\text{R}^1)_2\text{R}^2$;
però dos per a $\text{CH}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)$ o, de manera més general, per a $\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$.

En efecte, si ens imaginem situats sobre la línia R^1R^3 (figures VII i VIII), de manera que R^1 coincideixi amb el cap i R^3 amb els peus, mirant la línia R^2R^4 , R^2 es pot trobar a la dreta (figura VII) o a l'esquerra (figura VIII) de l'observador;⁷ en unes altres paraules: *en el cas que les quatre afinitats d'un àtom de carboni siguin saturades per quatre grups univalents diferents entre ells, es poden obtenir dos, i tan sols dos, tetraedres diferents, els quals són la imatge especular l'un de l'altre i no poden mai superposar-se ni mentalment; és a dir, que s'ha de tractar amb dues fórmules isomèriques d'estructura en l'espai.*

A partir d'aquesta hipòtesi, les combinacions $\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$ es troben en una situació diferent que $\text{C}(\text{R}^1)_2\text{R}^2\text{R}^3$, $\text{C}(\text{R}^1)_3\text{R}^2$, o $\text{C}(\text{R}^1)_4$, diferència que no es manifesta en la forma de representació habitual; segons aquesta, en efecte, hi hauria entre $\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$ i $\text{C}(\text{R}^1)_2\text{R}^2\text{R}^3$ una diferència tan gran com entre $\text{C}(\text{R}^1)_2\text{R}^2\text{R}^3$ i $\text{C}(\text{R}^1)_3\text{R}^2$ o entre $\text{C}(\text{R}^1)_3\text{R}^2$ i $\text{C}(\text{R}^1)_4$.

7. En aquesta traducció s'ha afegit una nova versió d'aquestes figures que permet visualitzar més fàcilment l'explicació de Van 't Hoff (figures VII' i VIII').

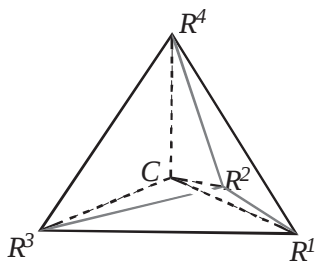


Fig. VII

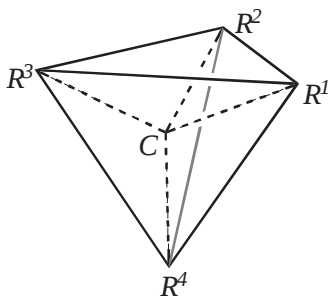


Fig. VIII

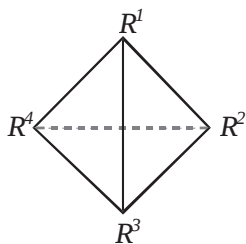


Fig. VII'

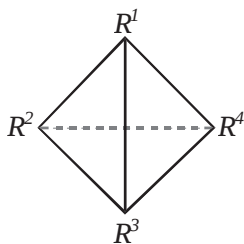


Fig. VIII'

Sotmetent aquest primer resultat de la hipòtesi a la prova dels fets, jo crec haver arribat, efectivament, a establir que les combinacions que posseeixen aquest tipus d'àtom de carboni (és a dir, un àtom unit a quatre grups univalents diferents entre si, que anomenarem d'ara endavant un *àtom asimètric*) presenten anomalies en el nombre d'isòmers i en altres caràcters, anomalies que no són pas implícites en les fórmules estructurals admeses fins ara.

PRIMERA PART

I. RELACIÓ ENTRE EL CARBONI ASIMÈTRIC I EL PODER D'ACTIVACIÓ ÒPTICA

a) *Tota combinació carbonada que, en solució, imprimeix una desviació al pla de polarització de la llum, posseeix un àtom de carboni asimètric.*

Per convèncer-se de la veracitat d'aquesta observació, n'hi ha prou a considerar la llista següent de compostos òpticament actius, en la qual els àtoms de carboni asimètrics són ressaltats amb negretes en les fórmules:

Àcid etilidenlàctic:	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$
Àcid aspàrtic:	$\text{COOHCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2\text{COOH})$
Asparagina:	$\text{COOHCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2\text{CONH}_2)$
Àcid màlic:	$\text{COOHC}(\text{OH})\text{H}(\text{CH}_2\text{COOH})$
Àcid glutàric: ⁸	$\text{CH}_2\text{OHCHCOOH}(\text{CH}_2\text{COOH})$
Àcid tartàric:	COOHCHOHCHOHCOOH
Dextrosa, levulosa, galactosa, maltosa, sorbosa, eucalina, ⁹ etc.:	$\text{CH}_2\text{OHCHOH}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)$
Mannitol, quercitol, pinitol:	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)\text{CHOHCH}_2\text{OH}$

El sucre de canya, el sucre de llet, la melezitosa, la melitosa, la parasacarosa i la trehalosa; el midó, la inulina, el glucogen, la dextrina i l'arabina contenen també, com a èters compostos de les com-

8. En realitat, l'àcid glutàric és el pentandioic, aquiral, tal com es pot comprovar en els textos contemporanis de Van 't Hoff. La fórmula donada correspon a l'àcid isobutíric, que sí que és quiral.

9. Amb aquest nom, caigut en desús, es feia referència al producte resultant de l'acció del llevat de cervesa sobre la rafinosa, probablement una barreja de sucres.

binacions precedents, els àtoms de carboni asimètrics que existeixen en aquestes.

Càmfora, segons el Sr. Kekulé¹⁰ (figura XII).

Borneol, segons el mateix autor (figura XIII).

Àcid camfòric, segons el mateix autor: $\text{CO}_2\text{HCH}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})$.

Essència de trementina,¹¹ probablement constituït conforme a la figura XIV, i mentol, representat tal vegada per la figura XV.¹²

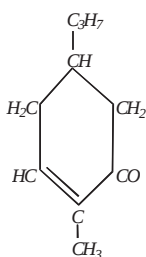


Fig. XII

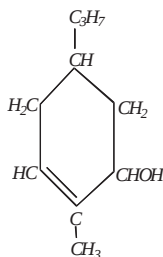


Fig. XIII

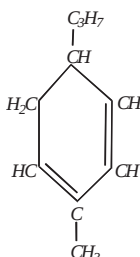


Fig. XIV

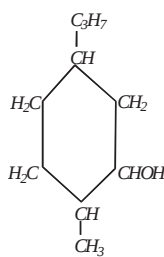


Fig. XV

La constitució dels alcaloides actius, de les matèries albuminoides, etc., és encara massa poc coneguda per extreure cap conclusió sobre la relació entre l'estructura i el poder d'activació òptica.

L'única excepció positiva que he pogut trobar a aquesta regla és la de l'alcohol propílic actiu de Chancel;¹³ però, d'acord amb una co-

10. Vegeu A. KEKULÉ, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 6 (1873), p. 929; *Bull. Soc. Chim. Paris*, 20 (1873), p. 558-559.

11. El component majoritari de l'essència de trementina és l' α -pinè. Vegeu la fórmula en l'apèndix.

12. Les fórmules de les figures XII-XV no estaven ben establertes. Vegeu les fórmules correctes en l'apèndix.

13. G. CHANCEL, *Mém. Section Sci. Acad. Sci. Lettres Montpellier (III)* (1857), p. 225-227.

municació privada del Sr. Henninger, el poder rotatori relativament feble d'aquesta substància deu atribuir-se a impureses.

b) *Els derivats de combinacions òpticament actives perden el seu poder rotatori quan l'asimetria de tots els àtoms de carboni desapareix; en cas contrari, sovint no la perden.*

Serà suficient un petit nombre d'exemples:

àcids malònic, fumàric i maleic inactius, derivats de l'àcid màlic actiu;

àcids succínic i tartrònic inactius, derivats de l'àcid tartàric actiu; cimè inactiu, derivat de la càmfora activa, etc.

Com a exemples del cas oposat, podem citar:

àcid màlic actiu, derivat de l'àcid tartàric actiu;

àcid tartàric actiu, derivat de la lactosa activa;

glucoses actives, derivades de glucòsids actius;

nitromannitol actiu, derivat del mannitol actiu;

àcid camfòric i borneol actius, derivats de la càmfora activa;

sals i èters actius, derivats d'àcids actius, etc.

c) *Si, inversament, fem una llista de compostos que presenten un àtom de carboni asimètric, reconeixem immediatament que en un gran nombre de casos el recíproc d'a) no es compleix, és a dir, que no sembla que totes les combinacions a les quals es troba aquest àtom actuin sobre la llum polaritzada.*

Aquest fet pot atribuir-se a una de les tres causes següents:

1) Aquestes combinacions consisteixen en una barreja inactiva de dos isòmers amb poder òptic igual i oposat, isòmers que, per la gran semblança entre les seves altres propietats, són difícils de separar, i no han estat aïllats fins ara.

2) L'estudi del poder rotatori és sovint imperfecte, ja sigui a cau-

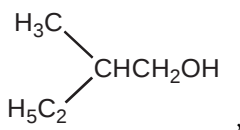
sa de la baixa solubilitat de moltes de les combinacions, o del seu petit poder rotatori específic, com és el cas, per exemple, del mannitol.

3) La condició de «carboni asimètric» no és suficient per a l'activitat òptica, ja que aquesta no depèn tan sols de la diversitat mútua dels grups lligats a un àtom de carboni, sinó també de la naturalesa pròpia d'aquests grups.

Sigui quina sigui l'explicació, els fets remarcats no deixen d'establir una probable relació entre la constitució i el poder d'activació òptica que, a falta d'arguments més poderosos, pot servir en les circumstàncies actuals:

1) Una combinació que desvia la llum polaritzada conté, probablement, un àtom de carboni asimètric; en el cas en què la constitució no estigui definitivament determinada, ens dóna un motiu per preferir una determinada fórmula, fet que permet, entre altres coses, de triar el millor camí de síntesi.

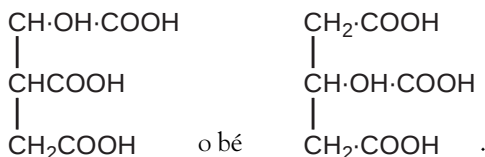
Exemple. L'alcohol amflic actiu, amb un àtom de carboni asimètric, no pot tenir per fórmula més que



idea que ha estat proposada igualment, si bé per una raó totalment diferent, pel Sr. Erlenmeyer.

2) Una combinació que fins al present no té un isòmer físic que actuï sobre la llum polaritzada es pot considerar, amb un cert grau de probabilitat, que no conté cap àtom de carboni asimètric. Aquesta observació pot ser utilitzada de la mateixa manera que la precedent; és així que l'àcid cítric, tenint en compte la formació de l'àcid aconí-

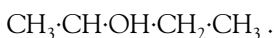
tic i de l'àcid tricarbàl·lílic, no pot ésser constituït més que d'acord amb una de les fórmules següents:



L'absència de poder d'activació òptica ens porta a preferir la segona d'aquestes fórmules, ja que la primera conté un àtom de carboni asimètric; a partir d'aquí espero obtenir l'àcid en qüestió pel mètode dels Srs. Frankland i Duppa, mitjançant la reacció dels èters oxàlic i iodoacètic en presència de zinc.

3) Finalment, podem assignar, amb una certa probabilitat d'èxit, els límits del camp de les combinacions actives, és a dir, indicar els compostos més simples proveïts de poder d'activació òptica.

L'alcohol monoatòmic actiu més senzill serà, per exemple,



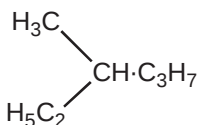
L'àcid monoatòmic actiu més senzill:



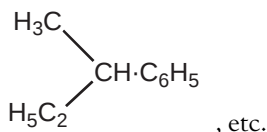
L'alcohol diatòmic actiu més senzill:



L'hidrocarbur saturat actiu més senzill:



L'hidrocarbur aromàtic actiu més senzill:



Ahora, és probable que algunes sèries quedin excloses de tota participació en el poder rotatori, com per exemple,

els hidrocarburs normals	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$,
els alcohols normals	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$,
els àcids normals	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, etc.

Una circumstància més notòria, no obstant això, és que segons el que acabem de comentar, CHClBrI serà probablement capaç de desdoblar-se en dos isòmers, actius sobre la llum polaritzada.

II. RELACIÓ ENTRE EL CARBONI ASIMÈTRIC I EL NOMBRE D'ISÒMERS

Si el carboni asimètric no converteix tal vegada en òpticament actives totes les combinacions en les quals intervé, d'acord amb la hipòtesi fonamental ha de donar lloc, malgrat tot, a una isomeria que s'haurà de manifestar d'una o una altra manera; a conseqüència d'aquesta isomeria, el nombre d'isòmers serà el doble del previst per a les fórmules estructurals actuals en cas que hi hagi un sol àtom de carboni asimètric, i augmentarà progressivament si hi ha més d'un d'aquests àtoms.

Penso, en efecte, que es poden trobar combinacions que presentin l'anomalia aparent que el Sr. Wislicenus ha designat amb el nom de *isomeria geomètrica*, amb la qual va indicar la insuficiència de les nocions actuals, si bé sense arribar a formular una hipòtesi millor adaptada als fets.

Entre aquests compostos crec que puc citar:
els àcids etilidenlàctics, que presenten un sol àtom de carboni asimètric;¹⁴

els àcids tartàrics, els àcids dibromo- i isodibromosuccínic, els àcids citra-, ita- i mesabromopiro-tartàric, els àcids citra-, ita- i mesamàlic, el mannitol i els seus isòmers, la dextrosa i els seus isòmers, tal vegada també l'essència de trementina, els sucres, etc. amb els seus isòmers —compostos als quals diversos àtoms de carboni asimètrics contribueixen a augmentar el nombre d'isòmers.

SEGONA PART

Fins ara hem examinat la influència de la nostra hipòtesi tan sols sobre combinacions a les quals (a part d'alguns cossos aromàtics) els àtoms de carboni estan units per una sola afinitat; hem de considerar ara també:

Influència del nou mètode de representació sobre les combinacions amb àtoms de carboni doblement enllaçats.

En el cas d'un enllaç doble, la imatge consisteix en dos tetraedres que es connecten per una aresta (figura IX); A i B representen els enllaços dels dos àtoms de carboni, mentre que R^1 , R^2 , R^3 i R^4 són els grups monovalents que saturen les altres afinitats d'aquests àtoms de carboni.

14. Possiblement, el plural es refereix a l'existència dels dos enantiòmers de l'àcid 2-hidroxipropanoic.

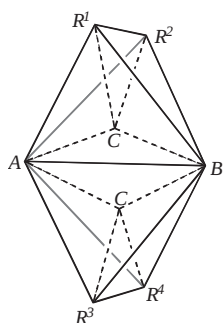


Fig. IX

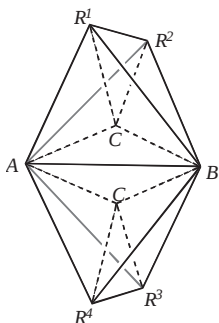


Fig. X

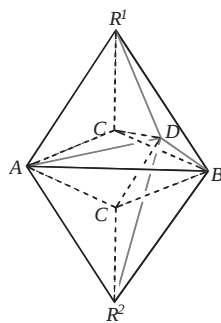


Fig. XI

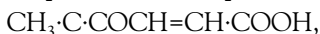
Si R^1 , R^2 , R^3 i R^4 són grups idèntics, no podem imaginar més que una figura, i el mateix succeeix encara que tan sols R^1 i R^2 , o R^3 i R^4 siguin idèntics; ara bé, si al mateix temps R^1 és diferent de R^2 , i R^3 de R^4 —encara que R^1 i R^3 , o R^2 i R^4 puguin ser iguals—, podem construir dos sòlids, representats per les figures IX i X, els quals difereixen en la posició relativa dels grups R^1 i R^2 , en relació amb R^3 i R^4 ; la diferència entre aquestes dues figures ens anuncia un cas d'isomeria que no es troba implícit en el mode habitual de representació.

Consultant els fets, crec haver trobat entre els compostos orgànics alguns casos que es poden interpretar d'aquesta manera:

1) Àcids maleic i fumàric, a la isomeria dels quals no s'ha trobat encara una explicació plausible (considero inacceptable la hipòtesi d'un carboni bivalent, perquè aquest tan sols pot existir, sense desdoblament de la molècula, a l'òxid de carboni i a les carbilamines [isonitrils] per raons particulars). Aquests àcids compleixen, en efecte, la condició indicada més amunt: *cadascun dels dos àtoms de carboni amb enllaç doble tenen dos grups monovalents que difereixen entre ells, H i COOH.*

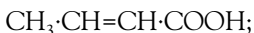
2) Àcids bromomaleic i isobromomaleic; l'explicació d'aquesta isomeria és, de fet, la mateixa: només hem de reemplaçar un H per un Br als àcids fumàric i maleic.

3) Àcids citra-, ita- i mesacònic. Adoptant la fórmula $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ per a l'àcid pirotartàric, no ens quedem per a aquests àcids més que aquestes fórmules:

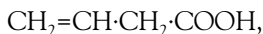


i si la darrera no donés lloc, segons la representació que jo proposo, a dos isòmers (probablement, els àcids itacònic i citracònic), no podríem donar cap explicació raonable.

4) Àcid crotònic sòlid i líquid. Segons Kekulé, la constitució de l'àcid crotònic sòlid és, sense cap mena de dubte,



per a l'àcid crotònic líquid (així raonem) no queda una altra opció que la fórmula



capaç d'explicar llurs diferències.

En canvi, si prenem en consideració els fets següents, relacionats amb aquest àcid:

a) fos amb KOH no dona, segons el Sr. Hemilian, més que àcid acètic;

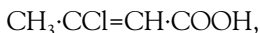
b) els agents oxidants el converteixen, segons el mateix químic, en àcid acètic, àcid oxàlic i, indirectament i a partir d'aquest darrer, en àcid carbònic;

c) a uns $170\text{-}180^\circ$ es transforma, sempre segons el Sr. Hemilian,¹⁵ en àcid crotònic sòlid;

15. V. HEMILIAN, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 7 (1874), p. 297.

dic jo, res no està a favor de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, i sí a favor d'un isòmer $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$, exactament com en el cas dels àcids fumàric i maleic. Efectivament, la fórmula $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ satisfà les condicions exigides per la meua hipòtesi pel que fa a la possibilitat de dos isòmers: dos àtoms de carboni amb doble enllaç, les afinitats lliures dels quals són saturades cadascuna per dos grups monovalents diferents, en aquest cas H i CH_3 , H i COOH .

5) Els àcids clorocrotònic i cloroisocrotònic de Geuther, la isomeria dels quals s'expressava fins ara per $\text{CH}_2=\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ i $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ donen, segons el Sr. Froelich, per tractament amb hidrogen naixent, els àcids esmentats a 4), de manera que la seva constitució comú esdevé



i aquest cas d'isomeria reforça, per tant, la meua hipòtesi.

TERCERA PART

Ens falta encara parlar dels àtoms de carboni amb enllaç triple, com els de l'acetilè. L'enllaç és en aquest cas representat per dos tetraedres units per tres dels seus vèrtexs, és a dir, per una de les seves cares (figura XI): ABD^{16} és l'enllaç triple, R^1 i R^2 són els grups monovalents amb els quals se satisfan les dues afinitats restants dels carbonis. La nova hipòtesi no condueix en aquest cas a cap discordança amb les descripcions emprades actualment.

Per concloure, crec poder fer observar que:

16. En l'article original figurava ACB, error detectat per Ramberg i Somsen.

1. La nova hipòtesi no deixa sense explicació res de tot allò que es pot representar clarament pels conceptes ordinaris.

2. Certes propietats i isomeries que l'actual teoria no aclareix són explicades per la hipòtesi proposada.

3. Finalment, la meua observació relativa a les combinacions que són actives en solució, és a dir, relativa a les molècules actives, s'adiu amb les idees exposades pel Sr. Rammelsberg sobre els cristalls actius. Aquest savi, en efecte, estenent les observacions de Herschel i del Sr. Pasteur, sosté que la propietat dels sòlids d'actuar sobre el pla de polarització (en conseqüència, tant la condició activa dels cristalls compostos de molècules inactives com la condició inactiva de cristalls compostos de molècules actives) coincideix amb l'aparició de dues formes cristal·lines que no són superposables, però que són la imatge especular l'una de l'altra. És evident que es tracta aquí d'una disposició de les molècules al cristall actiu, completament anàloga a la disposició asimètrica dels grups d'àtoms a la molècula activa, segons la meua hipòtesi; disposició que té com a resultat que ni els cristalls actius enumerats pel Sr. Rammelsberg ni les molècules actives representades d'una manera general a les figures VII i VIII, no posseeixen cap pla de simetria.

UTRECHT, 5 de setembre de 1874

9

SOBRE LES RELACIONS QUE EXISTEIXEN ENTRE LES FÓRMULES ATÒMIQUES DELS COSSOS ORGÀNICS I EL PODER ROTATORI DE LES SEVES DISSOLUCIONS

*per J.-A. Le Bel*¹⁷

Per preveure si la dissolució d'una substància té poder rotatori o no, no disposàvem fins ara de cap regla fiable; sabíem tan sols que els derivats d'una substància activa són en general actius, encara que sovint veiem el poder rotatori desaparèixer súbitament en els dits derivats, fins i tot els més immediats, mentre que es conserva en altres derivats molt més allunyats. Basant-me en consideracions de tipus estrictament geomètric, he arribat a formular una regla molt més general. Abans d'exposar el raonament que permet arribar a aquesta llei, presentaré les dades sobre les quals es basa, i acabaré amb una discussió de les verificacions que proporciona l'estat actual dels nostres coneixements en química.

Els treballs del Sr. Pasteur i de molts altres savis han establert d'u-

17. Joseph Achille LE BEL, *Bull. Soc. Chim.*, 22 (1874), p. 337-347.

na manera completa la correlació que existeix entre la dissimetria* de les molècules i el poder rotatori. Si la dissimetria no existeix més que en la molècula cristal·lina, tan sols el cristall serà actiu; si, al contrari, existeix a la molècula química, es manifestarà mitjançant el poder rotatori *de la solució*, i sovint fins i tot del cristall, si la seva estructura permet detectar-ho, com es dona al sulfat d'estricnina i a l'alum d'amilamina.¹⁸ Hi ha, d'altra banda, demostracions matemàtiques de la necessària existència d'aquesta correlació, que considerem un fet ben establert.

En els raonaments que exposem a continuació farem abstracció de les dissimetries que puguin resultar de l'orientació que posseeixin en l'espai els àtoms i els *radicals monoatòmics*,¹⁹ fet que equival a considerar-los esferes o punts materials, que serien idèntics si aquests àtoms o radicals fossin iguals entre si, i diferents si aquests fossin diferents. Aquesta restricció està justificada pel fet que hom ha pogut preveure totes les isomeries observades fins ara sense necessitat de tenir en compte aquesta orientació. La discussió que conclou aquest treball mostrarà que l'aparició del poder rotatori es pot predir igualment tot i fer aquesta hipòtesi.

* Recomanem, per a l'estudi dels teoremes relatius a la simetria dels poliedres, la lectura de la memòria del Sr. Bravais: *Études cristallographiques*, que s'ha publicat als *Annales de l'École Polytechnique*. NOUV. SÉR., t. XXII, 1874. — SOC. CHIM.

18. L'alum d'amilamina és segurament el sulfat de pentilamoni, sense que quedi clar de quin isòmer es tracta. Aquests dos compostos són citats per Jamin en el fascicle sobre òptica física del seu llibre, com els únics exemples que presenten activitat òptica tant en solució com en fase cristal·lina: J.-C. JAMIN; E. BOUTY, *Cours de physique de l'École Polytechnique*, vol. 3, París, Gauthier-Villars, 1887. L'activitat òptica del primer d'aquests compostos va ser estudiada per Le Bel a *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 5 (1872), p. 391.

19. Es refereix a grups units per un sol enllaç, és a dir, els radicals que representem habitualment per R. Per tant, el que fa Le Bel aquí és fer abstracció de les conformacions d'aquests radicals, considerant-los esfèrics.

PRIMER PRINCIPI GENERAL

Considerem una molècula d'un compost químic amb la fórmula MA_4 , on M és un radical simple o complex unit a quatre radicals monoatòmics A, susceptibles de ser reemplaçats per substitució. En reemplaçem tres per radicals monoatòmics simples o complexos, diferents entre si i diferents de M: el cos obtingut serà dissimètric. En efecte, el conjunt dels radicals R^1 , R^2 , R^3 i A assimilats a punts materials diferents forma per si mateix un edifici no superposable a la seva imatge i el residu M no sabrà restablir la simetria. En general, si un cos deriva del nostre motiu original MA_4 per substitució d'A per tres àtoms o radicals diferents, la seva molècula serà dissimètrica i tindrà poder rotatori.

Hi ha dues excepcions ben diferents: **1a** si la molècula original posseeix un pla de simetria que conté els quatre àtoms A, la seva substitució per radicals (que hem de considerar no orientats) no podrà de cap manera alterar la simetria relativa a aquest pla, i aleshores tota la sèrie de cossos substituïts serà inactiva; **2a** l'últim radical que substitueix un A pot estar format pels mateixos àtoms que tota la resta de l'agrupació amb la qual es combina, i l'efecte d'aquests dos grups iguals sobre la llum polaritzada pot compensar-se o sumar-se: si té lloc aquesta compensació, el cos serà inactiu. Ara bé, pot ser que aquesta disposició es presenti en un derivat d'un compost actiu i dissimètric d'una constitució molt semblant. Veurem a continuació un cas molt interessant que presenta aquest fet.

SEGON PRINCIPI GENERAL

Si al nostre compost original substituïm tan sols dos radicals R^1 i R^2 , pot haver-hi simetria o dissimetria segons la constitució de la molècula original MA_4 . Si aquesta molècula té originalment un pla de simetria que contingui els dos àtoms A reemplaçats per R^1 i R^2 , aquest

continuarà essent un pla de simetria després de la substitució; el cos obtingut serà, doncs, inactiu. Els coneixements que tenim sobre la constitució de certs tipus de compostos simples ens permetran, així, afirmar que certs cossos derivats per dues substitucions són inactius.

En particular, si resulta que no tan sols una substitució dóna un únic derivat, sinó que dos o fins i tot tres substitucions donen un únic isòmer químic, estarem obligats a admetre que els quatre àtoms A ocupen els vèrtexs d'un **tetraedre** regular, els plans de simetria del qual seran idèntics als de la molècula total MA_4 , en aquest cas cap cos disubstituint posseirà el poder rotatori.

APLICACIÓ ALS COSSOS SATURATS DE LA SÈRIE GRASSA

Tots els cossos grassos saturats deriven del gas dels aigüamolls o metà, CH_4 , per substitució d'hidrògens per diversos radicals. Sempre que els quatre àtoms d'hidrogen no estiguin al mateix pla, fet que es desprèn de la mateixa existència de derivats trisubstituïts actius, podem aplicar el primer principi general i afirmar que la substitució de tres radicals diferents donarà lloc a cossos actius. Així, si a la fórmula estructural²⁰ d'una substància trobem un carboni combinat amb tres radicals monoatòmics diferents entre si i diferents de l'hidrogen, haurem de trobar un compost actiu.

A més, com que el metà no dóna més que un derivat fent-hi dues o tres²¹ substitucions, podem aplicar als seus derivats disubstituïts el

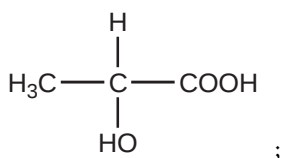
20. A la versió de Le Bel, *fórmula desenvolupada*.

21. Aquí es planteja el dubte de què vol dir Le Bel quan escriu que el metà dóna un sol derivat per tres substitucions, ja que amb tres substituents diferents hauria de ser òpticament actiu. No obstant això, a continuació tan sols es refereix als derivats disubstituïts. Cal suposar que es refereix a isòmers geomètrics, ja que una mica més amunt, en el primer principi, ja ha establert que en presència de tres radicals diferents s'ha de tenir dissimetria i activitat òptica.

segon principi general i afirmar que aquests no contenen cap compost actiu; així, si a una fórmula veiem un carboni combinat amb dos àtoms d'hidrogen o dos radicals idèntics, el compost no ha de presentar el poder rotatori.

Passem ara revista als cossos actius de la sèrie grassa.

GRUP LàCTIC. L'àcid làctic deriva del gas dels aiguamolls per substitució de l'hidrogen per tres grups, OH, COOH i CH₃, que són diferents entre si, ja que aquest àcid té per fórmula:



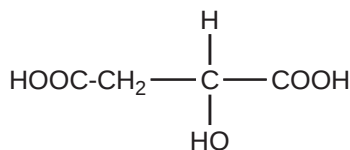
com sigui que l'àtom central correspon amb el cas esmentat en el primer principi general, aquest cos ha de ser actiu.

Efectivament, el Sr. Wislicenus ha anunciat recentment que ha trobat un àcid actiu a la carn.²² Aquest àcid no té, com s'havia cregut, la constitució de l'àcid etilenlàctic [àcid 3-hidroxipropanoic]; segons aquest autor es tracta, en canvi, d'un *isòmer físic* de l'àcid làctic ordinari [àcid 2-hidroxipropanoic]. Hom no preveu, en efecte, que l'àcid etilenlàctic pugui ser actiu, ja que cada un dels carbonis del radical es combinen amb dos àtoms d'hidrogen, tal com mostra la seva fórmula: CH₂·OH-CH₂-COOH. Veiem encara que el propilen-

22. Hi ha dos isòmers de l'àcid hidroxipropanoic. De la redacció d'aquest paràgraf es desprèn que Le Bel anomena *àcid làctic* al 2-hidroxipropanoic (òpticament actiu) i *àcid etilenlàctic* al 3-hidroxipropanoic (inactiu). Vegeu la discussió sobre els isòmers d'aquest àcid a la secció «El cas de l'àcid làctic», més amunt.

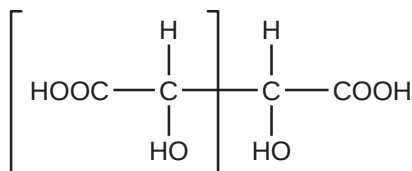
glicol i l'àcid iodopropiònic, derivats de l'àcid làctic actiu, conservaran el poder rotatori. No passarà el mateix amb el glicerol, que podem considerar també derivat d'aquest àcid, ja que el seu carboni central està unit a dos radicals iguals, CH_2OH .

GRUP MÀLIC. L'àcid màlic presenta una disposició anàloga; la seva fórmula evidencia el caràcter del poder rotatori:

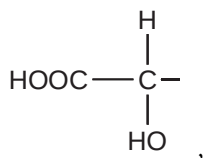


El mateix succeeix amb l'asparagina, que deriva de l'àcid màlic per substitució de dos hidroxils per grups NH_2 . Finalment, l'àcid aspartic, que és actiu, conté un sol grup NH_2 en lloc de l'hidroxil central. Si, al contrari, reemplacem aquest OH per H , anem a parar a l'àcid succínic, que és inactiu igual que l'àcid etilenlàctic.

GRUP TARTÀRIC. L'àcid tartàric té per fórmula:

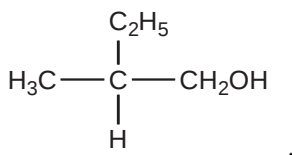


Veiem que pot ser considerat derivat del metà per substitució d'hidrogen pels tres radicals monoatòmics següents: OH , COOH i el grup



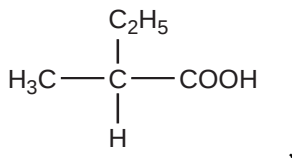
i per tant ha de manifestar el poder rotatori, que és el que succeeix en realitat. Malgrat això, l'anàlisi de la fórmula ens fa veure que el darrer dels substituents és idèntic al grup al qual s'uneix i, per tant, ens trobem a la segona excepció del primer principi general. Havent-hi dues disposicions de simetria oposada d'aquesta agrupació, si es troba combinat a un grup idèntic i superposable, els seus efectes sobre la llum polaritzada s'afegiran, com succeeix a l'àcid actiu; si, pel contrari, es combina amb un grup de la simetria inversa els seus efectes es neutralitzaran per força i tindrem l'àcid tartàric inactiu. Aquests raonaments s'apliquen també als derivats de l'àcid tartàric i, en particular, a l'eritritol; de moment tan sols coneixem l'eritritol inactiu; podria ser, doncs, que l'eritritol actiu no fos un compost estable.

GRUP AMFÍLIC. L'alcohol amfílic actiu té per fórmula:

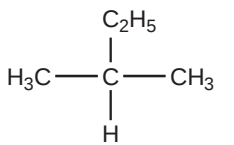


Veiem que el seu poder rotatori es pot preveure de la mateixa manera que el dels cossos precedents. Aquest compost proporciona una sèrie molt nombrosa de derivats als quals retrobem sempre el poder rotatori, característica que es pot reconèixer en llurs fórmules. Cita-

rem tots els èters de l'alcohol amfíl i els àcids conjugats que produeix, l'àcid valèric:²³



els valerats i els èters valèrics, l'amilamina i gairebé tots els hidrocarburs que contenen el radical amil, tals com l'etilamil, el diamil, etc. No passa el mateix amb l'hidrur d'amil:

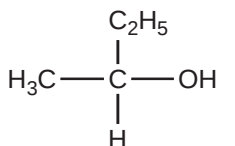


Podem veure que conté dos metils units al mateix carboni; aquest compost és, en efecte, inactiu. Aquest fet prova que l'existència del radical amil no es correlaciona amb el poder rotatori dels compostos als quals participa.

El Sr. Wurtz ha demostrat que l'àcid caproic derivat del cianur d'amil actiu posseeix poder rotatori. Si comparem aquest àcid amb l'àcid valèric actiu, del qual hem donat la fórmula més amunt, veiem que un deriva de l'alcohol amfíl de la mateixa manera que l'altre de-

23. El nom de *àcid valèric* se sol referir a l'àcid *n*-pentanoic, encara que és clar que Le Bel es refereix aquí a l'àcid 2-pentanoic.

riva de l'alcohol butílic secundari del Sr. De Luynes. Podem, doncs, concloure empíricament que aquest darrer alcohol és actiu; arribem directament a aquest resultat aplicant el primer principi general a la fórmula d'aquest alcohol secundari que és:

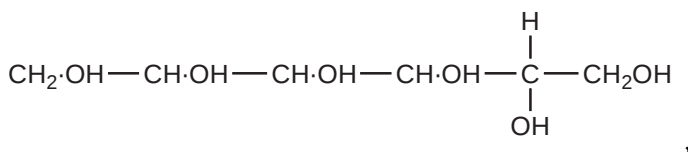


L'autor s'ocupa de preparar diversos compostos d'aquest grup, dels quals és important comprovar l'acció sobre la llum polaritzada.

GRUP DELS SUCRES. La constitució general dels compostos sucrats és coneguda, però les seves fórmules exactes no s'han pogut establir encara; hem de centrar-nos, doncs, a predir els fets relacionats amb les fórmules generals.

A tot cos sucrat trobem repetidament un carboni unit a un hidrogen, a un hidroxil i a dos radicals complexos; si aquests són diferents, cosa que succeeix freqüentment, el sucre en qüestió ha de ser actiu. S'ha observat, en efecte, que la major part dels sucres tenen poder rotatori.

Els sucres es divideixen naturalment en alcohols hexatòmics, com el mannitol i les glucoses. Si considerem l'alcohol hexatòmic normal



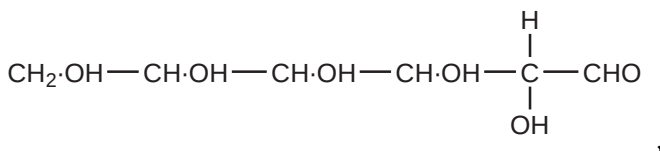
veiem que cadascun dels quatre carbonis centrals posseeix la característica del poder rotatori, que no hem indicat a la fórmula més que per al cinquè carboni.

Si l'única causa de la dissimetria d'aquesta molècula consistís en el mode d'agrupació dels radicals que envolten un sol d'aquests quatre carbonis, tan sols tindríem un compost levògir i un compost dextrògir; però com que hi ha quatre grups semblants, hi haurà tants isòmers com combinacions entre aquestes agrupacions hom pot imaginar. Això reproduceix els fets que hem vist ja en l'àcid tartàric, tot i que aquí no tots els isòmers són coneguts.

Ressaltem encara que l'entorn immediat dels carbonis centrals en aquesta fórmula és el mateix, és a dir, que els radicals amb els quals es combinen són o bé idèntics, tal com l'H i l'OH, o bé no es diferencien més que en les parts més allunyades; si grups semblants donen lloc a poder rotatori de signe contrari, comprenem que es compensin aproximadament i que el poder rotatori de la molècula total sigui gairebé nul o, almenys, força feble.

Aquesta és, tal vegada, l'explicació del poder rotatori tan petit del mannitol i el dulcitol i del dels seus èters hexanítrics i hexacètics, que és a penes d'alguns graus.

Aquesta suposició, que per la resta d'aspectes és independent de la teoria general, és confirmada pel fet que les *glucoses* tenen un poder rotatori molt més gran, car tenen una funció aldehyd o una funció acetònica; considerem la glucosa aldehydica normal:



veiem que l'agrupació dissimètrica que envolta el cinquè carboni és completament diferent de totes les altres, i no hi ha raó per la qual el seu efecte sobre la llum polaritzada sigui compensat pel dels grups veïns; comprenem, doncs, com l'hidrogenació de glucoses molt actives dona alcohols hexatòmics pràcticament desproveïts de poder rotatori.

COSSOS GRASSOS AMB DUES ATOMICITATS²⁴ LLIURES. No hem comentat cossos actius insaturats, ja que dins d'aquesta família no incloem els compostos que s'obtenen per la substitució d'un radical actiu a un cos inactiu insaturat com, per exemple, el valerat d'al·lil.

N'hi ha prou que examinem el cas en què la insaturació²⁵ es produeix per la desaparició d'alguns dels radicals que amb una agrupació dissimètrica produeixen el poder rotatori al compost saturat corresponent. Com que tots els compostos amb dues atomicitats lliures deriven de l'etilè, és a aquest cos que s'han d'aplicar, si escau, els principis generals que hem proposat més amunt. Deixarem de banda el cas en què els quatre àtoms d'hidrogen no tinguin unions fixes els uns en relació amb els altres, ja que és clar que la seva substitució no produirà pas compostos dissimètrics. Si, pel contrari, aquestes posicions relatives són fixes, podrem aplicar a l'etilè el mateix raonament que al metà.²⁶

Si els quatre àtoms d'hidrogen són al mateix pla, que és un cas d'equilibri possible, no hi haurà cap derivat trisubstituït actiu; tanmateix no coneixem exemples de cossos ben estudiats derivats de l'etilè

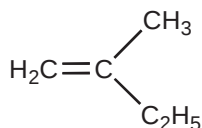
24. *Atomicitat*: nombre d'enllaços que forma un àtom.

25. Le Bel utilitza l'expressió *la llacuna del compost no saturat*.

26. Per entendre la discussió que es fa en aquest paràgraf, hem de recordar que la coplanaritat dels quatre substituents d'un doble enllaç no és encara un fet establert.

per tres substitucions diferents i no podem resoldre aquesta qüestió ara per ara.

Pel que fa al segon principi general, *no és aplicable* a l'etilè, ja que la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ mostra ja que per dues substitucions obtenim dos isòmers químicament diferents. Això no estaria en desacord amb el fet que els àtoms estiguin al mateix pla, cas en què els derivats disubstituïts serien inactius. En cas contrari, per explicar les isomeries dels derivats etilènics estaríem obligats a suposar els àtoms d'hidrogen situats als vèrtexs d'una piràmide quadrada hemièdrica, superposable a la seva imatge P/2 i obtindríem per dues substitucions diferents dos isòmers, un simètric i l'altre dissimètric; aquests isòmers serien tots dos simètrics si els radicals substituïts fossin els mateixos, com succeeix als àcids maleic i fumàric. D'això resulta que *n'hi haurà prou* amb l'estudi òptic de dos derivats disubstituïts tals com l'amilè derivat de l'alcohol amflic actiu:



i del seu isòmer:²⁷ $\text{CH}_3\text{-CH=CH-C}_2\text{H}_5$ per demostrar si els quatre àtoms d'hidrogen són o no dins del pla.

SÈRIE AROMÀTICA. Tots els químics estan d'acord a admetre que els àtoms d'hidrogen del benzè ocupen posicions fixes; per tant, no

27. L'últim radical d'aquesta fórmula apareix en l'article original com $-\text{C}_2\text{H}_3$. Es tracta, sens dubte, d'una errata.

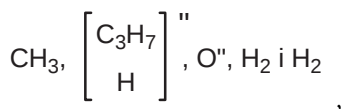
podem, tal com hem fet en el cas dels cossos saturats, considerar una part de la molècula de benzè com un sol punt material. Per contra, aquesta hipòtesi restrictiva ens serà encara permesa en relació amb els radicals o els grups que reemplacen l'hidrogen al benzè. Les hipòtesis geomètriques que expliquen les isomeries de la sèrie aromàtica han estat ja discutides en un altre lloc: consisteixen a situar els sis àtoms d'hidrogen, sigui als sis vèrtexs equivalents d'un romboedre, sigui als d'una piràmide de base triangular equilatral.²⁸ Una discussió geomètrica senzilla mostra que tant en un cas com en l'altre s'obtenen, per dues substitucions diferents, un isòmer dissimètric i dos simètrics; l'existència d'un cimè actiu,²⁹ que ha estat assenyalat, confirma aquestes hipòtesis, que no discutirem més.

Sense suposar cap agrupació particular dels àtoms d'hidrogen del benzè, podem aplicar el primer principi general a tres àtoms d'hidrogen qualssevol, sempre que no ocupin un pla de simetria de la molècula total. D'això deriva que retrobarem compostos actius sempre que almenys tres àtoms d'hidrogen es reemplacin per radicals diferents. Aquest cas s'ha trobat en la major part dels cossos de la sèrie camfòrica (vegeu per a aquestes fórmules el treball del Sr. Kekulé, a *Bull. Soc. Chim.*, t. xx, 1873, p. 558); la càmfora, per exemple, deriva del benzè per la substitució d'hidrogen pels grups següents:³⁰

28. Segons Paoloni, es tracta d'una errata, hauria de dir «prisma de base triangular equilatral», referint-se al model de Ladenburg per al benzè: *Bull. Hist. Chem.*, 12 (1992), p. 10-24.

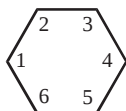
29. Un cimè actiu és possible amb el model de Ladenburg, però no amb el de Kekulé. Malauradament, Le Bel no dóna cap referència que permeti obtenir informació sobre aquest pretès «cimè actiu».

30. Es basa en la fórmula de la càmfora proposada per Kekulé (veure fig. xii en l'article de Van 't Hoff). La fórmula correcta de la càmfora es pot veure en l'apèndix.



tres són diferents i els altres dos no sabrien restablir la simetria; constatem, en efecte, que tots aquests cossos són actius.

El cas de l'essència de trementina és diferent: sabem que deriva, igual que la sèrie camfòrica, del *para*-cimè, al qual els radicals metil i propil ocupen les posicions 1 i 4 de l'hexàgon del Sr. Kekulé, és a dir,



un pla de simetria del benzè; aquesta és la raó per la qual aquest cimè és inactiu. Ara bé, l'essència de trementina deriva d'aquest cimè per substitució de dos hidrògens per dos grups H_2 [*hidrogenació*]; si ocupen les posicions 2 i 6, o bé 3 i 5, simètriques en relació amb el pla de simetria que passa per 1 i 4, tindrem dos isòmers inactius; al contrari, hi haurà isòmers actius (α -pinè i camfè) si ocupen posicions no relacionades per simetria, tals com 2 i 5, o bé 2 i 3; aplicariem el mateix raonament als altres isòmers de l' α -pinè (per a les fórmules, vegeu la memòria del Sr. Oppenheim, *loc. cit.*, p. 560).³¹

És possible que l'àcid camfòric, la constitució del qual no és encara ben determinada, s'inclogui dins el cas precedent.

31. A. OPPENHEIM, *Bull. Soc. Chim. Paris*, 20 (1873), p. 560; vegeu també *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 6 (1873), p. 915.

L'àcid quínic, igualment actiu, deriva del benzè mitjançant un mode de substitució diferent però insuficientment conegut; no el discutirem aquí.

Veiem quin interès té l'estudi dels compostos aromàtics actius i com seria útil que els químics que tenen entre mans compostos di- i trisubstituïts del benzè, susceptibles de ser actius, fessin els assajos que els permetin separar els seus isòmers dextrògirs i levògirs. Mostrem, en efecte, que els cossos obtinguts per síntesi contenen aquests isòmers en proporcions iguals.

TEOREMA

Quan es forma un compost dissimètric per una reacció en la qual tan sols intervenen cossos simètrics, hi haurà formació dels dos isòmers de simetria oposada en la mateixa proporció.

Sabem que el principi general del càlcul de probabilitats consisteix en el següent: quan un fenomen qualsevol pot produir-se tan sols de dues maneres, i si no hi ha cap raó perquè es produeixi per la primera via —preferentment a la segona—, si el fenomen s'ha donat m vegades segons la primera via, i m' vegades per la segona via, la relació $\frac{m}{m'}$ tendeix a la unitat quan $m + m'$ tendeix a infinit.

De la mateixa manera, si d'un cos simètric n'hem fet un cos dissimètric per substitucions, la dissimetria ha estat introduïda per una de les substitucions que han tingut lloc; considerem aquest cas en particular. El radical o àtom al qual la substitució ha introduït la dissimetria tenia abans un homòleg que li era simètric en relació amb un punt o amb un pla de simetria; com que aquests dos radicals es troben en condicions dinàmiques i geomètriques semblants, si m i m' representen el nombre de vegades que cadascun d'aquests ha estat substituït, $\frac{m}{m'}$ ha de tendir a la unitat a mesura que el nombre d'aquestes substitu-

cions creix més enllà de tot límit mesurable. Ja que, si la substitució d'un d'aquests radicals homòlegs produeix el cos dextrògir, l'altre donarà el cos levògir i tots dos apareixeran, per tant, en proporcions iguals.

El mateix es pot dir dels cossos dissimètrics formats per addició; en efecte, el cos que s'afegeix a una molècula simètrica tot destruint llur simetria podria ocupar una posició idèntica situada a l'altre costat del punt o del pla de simetria; el raonament precedent s'aplica igualment en aquest cas.

No succeeix necessàriament el mateix per als compostos dissimètrics formats en presència de compostos actius o travessats per la llum circularment polaritzada, o bé sotmesos a una causa qualsevulla que afavoreixi la formació d'un dels isòmers dissimètrics. Aquestes condicions són excepcionals i, en general, els compostos fets per síntesi que són actius deuen haver escapat a les recerques dels químics, llevat que s'hagi intentat separar els isòmers produïts al mateix temps, ja que el seu efecte sobre la llum polaritzada es neutralitza. Disposem d'un exemple xocant d'aquest fet en l'àcid tartàric. En efecte, mai s'ha obtingut directament per síntesi l'àcid dret o l'àcid esquerre, sinó que s'ha obtingut sempre l'àcid inactiu o àcid racèmic, que és una combinació a parts iguals dels àcids dret i esquerre.

10

APÈNDIX 1: CRONOLOGIA

- 500 aC Leucip i Demòcrit parlen de la forma i la disposició dels àtoms.
- 1672 Huygens descobreix la polarització de la llum.
- 1799 Cuvier parla de molècules poliedres.
- 1803 Dalton proposa la teoria atòmica.
- 1808 Wollaston parla de la necessitat d'adquirir una concepció geomètrica de la disposició relativa dels àtoms en tres dimensions.
- 1811 Dominique François Arago descobreix l'activitat òptica del quars.
- 1815 Jean-Baptiste Biot observa que certs compostos orgànics fan girar el pla de polarització de la llum.
- 1818 Chevreul proposa que les molècules es caracteritzen per la disposició dels àtoms.
- 1822 Herschel estableix la relació entre quiralitat i activitat òptica en el quars.

- 1830 Gay-Lussac introdueix el concepte de *isomeria*.
- 1841 Frankland introdueix el concepte de *poder combinatori*, anomenat més tard *atomicitat* i *valència*.
- 1847 Pasteur, en la seva tesi doctoral en física, estableix una relació entre forma cristal·lina i activitat òptica.
- 1848 Pasteur separa cristalls enantiomèrics de tartrats i proposa la relació entre quiralitat macroscòpica i molecular.
- 1852 Neix Jacobus Henricus van 't Hoff a Rotterdam el 30 d'agost.
- 1860 Pasteur es pregunta si els àtoms de l'àcid tartàric dextrògir es disposen com una hèlix o si es troben col·locats als vèrtexs d'un tetraedre irregular.
- 1861 Butlerov proposa parlar de *estructura química*.
- 1861 Alexander Crum Brown estableix els diagrames estructurals.
- 1862 Butlerov descriu l'àtom de carboni com un tetraedre.
- 1865 August Wilhelm von Hofmann utilitza models estructurals de boles de criquet.
August Kekulé estableix la tetravalència dels àtoms de carboni.
- 1866- Kekulé utilitza models estructurals amb carbonis tetraèdrics per a la docència i els comenta en un article.
- 1867
- 1869 Emmanuele Paternò dibuixa estructures amb carbonis tetraèdrics per al dibromoetà.
Rosenstiehl publica una figura amb un model del benzè en què els àtoms de carboni es representen per tetraedres.
Mendeléiev proposa el sistema periòdic dels elements.
- 1872 Van 't Hoff acaba els seus estudis a la Universitat de Leiden el juny i s'incorpora al laboratori d'August Kekulé a Bonn.
- 1873 Wislicenus proposa que la diferència entre dos isòmers es relaciona amb la diferent disposició espacial dels àtoms.

- Van 't Hoff torna a Holanda i inicia el doctorat a la Universitat d'Utrecht sota la direcció d'Eduard Mulder.
- 1874 Van 't Hoff es desplaça a París per estudiar al laboratori d'Adolphe Wurtz a l'Escola de Medicina; allí coincideix amb Le Bel, que treballa al mateix grup.
 Van 't Hoff torna a Utrecht el mes de juny.
 Van 't Hoff publica la *Proposta (Voorstel)* el 5 de setembre, amb vint-i-dos anys acabats de fer.
 Le Bel publica el seu article sobre el carboni asimètric.
 Van 't Hoff presenta la seva tesi doctoral a Utrecht el mes de desembre.
- 1876 Van 't Hoff és nomenat professor de física a l'Escola de Veterinària de la Universitat d'Utrecht.
- 1877 Van 't Hoff abandona la química orgànica i sembla perdre interès per les idees de la *Proposta*.
- 1878 Van 't Hoff esdevé professor de la Càtedra de Química, Mineralogia i Geologia de la Universitat d'Amsterdam i dona una lliçó inaugural sobre *Imaginació en ciència*.
 Van 't Hoff publica el primer volum d'*Ansichten über die organische Chemie*.
- 1880 Victor Meyer introdueix el terme *estereoquímica*.
- 1881 Van 't Hoff publica el segon volum d'*Ansichten über die organische Chemie*.
- 1884 Van 't Hoff publica els seus *Études de dynamique chimique*.
- 1887 Van 't Hoff i Wilhelm Ostwald funden la revista *Zeitschrift für Physikalische Chemie*.
 Wislicenus publica un assaig sobre la disposició espacial dels àtoms.

- 1888 Victor Meyer aplica en diversos articles la teoria estereoquímica a les benzildioximes.
Svante Arrhenius treballa a Amsterdam amb Van 't Hoff.
- 1894 Kelvin utilitza, per primera vegada, el terme *quiralitat* en comptes de *dissimetria*.
Pierre Curie proposa que la dissimetria es transmet de causa a efecte.
- 1896 Van 't Hoff esdevé professor de l'Acadèmia Prussiana de Ciències de Berlín.
- 1901 Van 't Hoff imparteix la conferència Nobel, *Osmotic pressure and chemical equilibrium*, el 13 de desembre.
- 1911 Mor Van 't Hoff a Steglitz, prop de Berlín, l'1 de març.
- 1927 Es publica l'aproximació de Born-Oppenheimer.
- 1931 Linus Pauling descriu teòricament la formació d'enllaços tetraèdrics mitjançant la hibridació d'orbitals *s* i *p*.
- 1951 Bijvoet determina la configuració absoluta del (+)-tartrat de rubidi i sodi mitjançant difracció de raigs X.

11

APÈNDIX 2: DADES BIOGRÀFIQUES MÉS RELLEVANTS D'ALTRES ACTORS

BAEYER, Adolf von (1835-1917)

Nascut a Berlín, on va estudiar física i matemàtiques, es va incorporar al laboratori de Bunsen a Heidelberg el 1856 i va passar a treballar amb Kekulé l'any següent. Sota la direcció d'aquest últim va presentar la seva tesi doctoral a Berlín l'any 1858. A aquesta mateixa ciutat va ser professor a la Gewerbe Akademie i, posteriorment, a la Universitat de Berlín; anys més tard va passar a la Universitat d'Estrasburg i, finalment, a Munic. Entre els seus deixebles es troba Victor Meyer. Va rebre el Premi Nobel de Química el 1905. Va ser un dels defensors de la proposta de Van 't Hoff i va aplicar la teoria del carboni tetraèdric per explicar la inestabilitat dels poliacetilens i les calors de combustió de diversos compostos orgànics.

BERTHELOT, Marcelin Pierre-Eugène (1827-1907)

Professor de química al Collège de France. Va tenir també responsa-

bilitats polítiques com a ministre d'Instrucció Pública i d'Afers Exteriors i va ser enterrat al Panteó. En el camp de la química va desenvolupar nombroses síntesis orgàniques, va investigar sobre els explosius i va fer importants treballs fisicoquímics sobre velocitats de reacció. Va ser un dels científics destacats que més es va oposar a les propostes de Van 't Hoff.

BUTLEROV, Aleksandr Mikhailovitx (1828-1886)

Professor a Kazan i Sant Petersburg. Va preparar hexoses sintètiques i alcohols terciaris, va investigar dibutilens isomèrics i hi va reconèixer l'existència d'*isomeria* dinàmica. Fou, possiblement, el primer a considerar el tetraedre com un model adequat per a verificar experimentalment problemes d'*isomeria*.

CHEVREUL, Michel-Eugène (1786-1889)

Nascut a Angers, va estudiar a París, on esdevingué professor al Lycée Charlemagne. Va succeir Vauquelin al Museu d'Història Natural i va ser director del Departament de Tintats dels Gobelins. Investigà la composició d'olis i greixos, així com de colors vegetals; va explicar clarament la reacció de saponificació i va treballar en l'anàlisi de compostos orgànics. És considerat un dels fundadors de la química orgànica moderna. Va ser un dels primers a proposar, el 1818, que les molècules es caracteritzen per la disposició dels seus àtoms en l'espai. Va morir als cent tres anys d'edat.

COUPER, Archibald Scott (1831-1892)

Nascut a Kirkintilloch (Glasgow). A l'edat de vint-i-set anys va descobrir, al mateix temps que Kekulé, la tetravalència del carboni i va proposar l'ús de fórmules estructurals en un treball teòric històric pu-

blicat el 1858. Al contrari que Kekulé, va reconèixer que un element pot presentar més d'una valència. Ha estat injustament enfosquit per Kekulé, que ha rebut el reconeixement majoritari per un descobriment que ell va fer simultàniament, independentment i amb més volada. Va ser assistent de L. Playfair, professor de química a la Universitat d'Edimburg, però va tenir problemes de salut que el van fer deixar la química, i no va publicar res després de 1858.

CUVIER, Georges (1769-1832)

Zoòleg, naturalista, paleontòleg i pioner al camp de l'anatomia comparada, va ser professor d'història natural al Collège de France. Era un bon coneixedor i defensor de l'obra de Lavoisier i d'altres químics contemporanis. En el seu llibre *Leçons d'anatomie comparée* (1799) es troba la que pot ser la primera referència a una forma polièdrica dels àtoms.

FISCHER, Emil (1852-1919)

Nascut a Euskirchen, prop de Colònia. Va estudiar amb Adolf von Baeyer i va ser professor a Munic, Erlangen, Würzburg i Berlín. Va sintetitzar l'indole, va treballar sobre purines, sucres, àcid barbitúric i aminoàcids. Va aplicar els conceptes estereoquímics desenvolupats per Van 't Hoff i Le Bel a l'estudi de la configuració dels sucres, que el va fer mereixedor del Premi Nobel de Química l'any 1902.

FRANCHIMONT, Antoine Paul Nicolas (1844-1919)

Presumiblement, va ser el primer catedràtic de Química Orgànica europeu, a Leiden. Va ser el màxim opositor a l'admissió de Van 't Hoff a la Reial Acadèmia de Ciències holandesa. Deixeble de Kekulé i tutor, entre d'altres, d'A. F. Holleman. La reacció de dimerització d'à-

cids 1,2-dicarboxílics a partir de l'àcid α -bromocarboxílic i cianur potàssic es coneix per *reacció de Franchimont*.

GEUTHER, Anton (1833-1889)

Nascut a Neustadt, va ser assistent de Friedrich Wöhler a Göttingen, on es va doctorar el 1855. Va continuar treballant a Göttingen, dedicant-se a la química inorgànica, fins al 1863, any en què va passar a ser professor a Jena. Va descobrir l'èster acetoacètic, trobat també de manera independent per Frankland i Duppa. Els àcids crotònic i iso-crotònic que ell va obtenir van ser emprats per Van 't Hoff com a exemples d'aplicació de la seva teoria.

GUNNING, Jan Willem (1827-1900)

Professor de química i farmàcia a Amsterdam des de 1865, va ser un ferm defensor de l'obra de Van 't Hoff; el va proposar com a professor de la Universitat d'Amsterdam i va actuar com a proponent de la seva candidatura a la Reial Acadèmia de Ciències holandesa. També va organitzar una trobada entre Van 't Hoff i l'emperador de Brasil, Dom Pedro II. Fou professor i tutor de W. C. Röntgen a Utrecht.

HANTZSCH, Arthur Rudolf (1857-1935)

Nascut a Dresden, va obtenir el doctorat a Würzburg amb Wislicenus el 1880. Va ser professor de química orgànica a Zuric, Würzburg i Leipzig. Estudià estereoquímica, crioscòpia i espectroscòpia UV, i establí la nomenclatura de compostos heterocíclics. Va dirigir la tesi doctoral d'Alfred Werner, en la qual s'estudiava la disposició espacial dels àtoms en molècules que contenen nitrogen.

HERRMANN, Felix (1848-1912)

Deixeble de Wislicenus, va obtenir el títol de doctor el 1875 a Würzburg i, a proposta del seu tutor, va traduir a l'alemany l'opuscle de Van 't Hoff, quan fou assistent a l'Institut d'Agricultura de Heidelberg. El 1888 va proposar una estructura per al benzè en la qual els àtoms de carboni se situen als vèrtexs d'un octaedre i els hidrògens se situen en un hexàgon que l'envolta.

KEKULÉ, Friedrich August (1829-1896)

Va ser deixeble de Dumas, Wurtz, Gerhardt i Liebig. Professor a Gant (1858) i a Bonn (1867). Va proposar la tetravalència del carboni el 1858 i l'estructura d'anell del benzè i els seus derivats el 1865. En les seves conferències feia servir models tridimensionals del benzè en què els àtoms de carboni es representaven per tetraedres. Tot i això, no atribuïa a aquests models una relació amb l'estructura de les molècules, i els considerava tan sols una manera de representar les seves propietats.

KOLBE, Adolph Wilhelm Hermann (1818-1884)

Nascut a Elliehausen, prop de Göttingen, va estudiar amb Wöhler i Bunsen i va treballar durant dos anys a Londres amb Playfair. Va ser professor a Marburg i Leipzig (1865-1884) i una de les grans figures de la química orgànica del segle XIX. Va realitzar la síntesi de l'àcid acètic a partir de matèria inorgànica, la transformació d'alcohols en àcids carboxílics i va sintetitzar l'àcid salicílic i el nitrometà. Va ser, sense cap dubte, l'oponent més acarnissat de la teoria de Van 't Hoff.

LADENBURG, Albert (1842-1911)

Nascut a Manheim, va estudiar química a Heidelberg, on es va doc-

torar el 1863. Va treballar amb Kekulé, Wurtz i Friedel. Va ser professor a Heidelberg (1868), Kiel (1872) i Breslau (1889). Va investigar sobre els compostos orgànics de silici i estany, va sintetitzar i elucidar l'estructura d'alcaloides, va establir la fórmula de l'ozó i el pes atòmic del iode. Va proposar una estructura de prisma trigonal per al benzè (1869) que va induir Le Bel a algun error en la interpretació de la isomeria de derivats aromàtics.

MEYER, Victor (1848-1897)

Nascut a Berlín, Meyer va estudiar química a Heidelberg, on va tenir com a professors Bunsen, Kirchhoff i Erlenmeyer. Després d'obtenir el doctorat als dinou anys, va treballar durant tres anys amb Baeyer i va ser professor a Stuttgart, Zuric, Göttingen i Heidelberg. La seva primera contribució important va ser la síntesi dels nitroderivats de la sèrie alifàtica. També va establir el mètode per a determinar la densitat d'un vapor i va descobrir el tiofè. El 1888 va afegir-se a Wislicenus com a defensor de les idees de Van 't Hoff, tot i que inicialment les havia pres amb força escepticisme. Va ser ell qui va introduir el terme *estereoquímica*. El seu llibre de text, publicat el 1893, va ser un dels primers a utilitzar la teoria espacial com un concepte bàsic. Assetjat per insomni crònic i per dolors neuràlgics, va posar fi a la seva vida amb cianur.

OPPENHEIM, Alphons (1833-1877)

Nascut a Hamburg, va estudiar química a Bonn, Göttingen i Heidelberg entre 1852 i 1857, i va obtenir el doctorat a Göttingen. Va treballar al laboratori de Williamson a Londres i a París amb Wurtz (1861-1867), un llibre del qual va traduir a l'alemany (*Gesichte der chemischen Theorien seit Lavoisier bis auf unsere Zeit*, Berlín, 1870). Va

ser professor a la Universitat de Berlín des de 1868, i a Münster el 1877. Va treballar en compostos de tel·luri i és citat per Le Bel pel seu treball sobre els terpens i el cimè.

PATERNÒ, Emmanuele (1847-1935)

Nascut a Palerm i deixeble de Cannizzaro, va ser professor de química a les universitats de Torí i Palerm, en la qual va arribar a ser rector. El 1892 va passar a la Universitat de Roma com a professor de química analítica i més tard com a catedràtic de Química General. Va ser cofundador de la revista *Gazzetta Chimica Italiana* el 1871. Va publicar una figura del tribrometà amb carbonis tetraèdrics el 1869, abans de la proposta de Van 't Hoff i Le Bel.

POPE, William Jackson (1870-1939)

Director del Departament de Química al Goldsmith's Institute de Londres (1897) i de la Manchester School of Technology (1901), va ser professor a Cambridge des de 1908. Va treballar en el camp de l'estereoquímica, en particular sobre elements diferents del carboni; va establir (1900) que l'àtom de sofre tetravalent asimètric actua com a centre d'activitat òptica i va confirmar l'activitat òptica de compostos quaternaris de nitrogen reportada per Le Bel, mitjançant la resolució amb àcid camforsulfònic. També va preparar (1900-1902) compostos òpticament actius de Sn i de Se. Juntament amb C. S. Gibson va preparar el diclorodietilsulfur, o gas mostassa.

ROSENSTIEHL, Daniel Auguste (1839-1916)

Químic alsacià que va ser titular de la Càtedra de *Chimie industrielle appliquée aux matières colorantes, blanchiments, impressions et apprêts* des de 1905 fins a la seva mort. S'ha dit d'ell que encarnà la modernitat

tat en la química de colorants. Va proposar una estructura del benzè en la qual les quatre «atomicitats» de cada carboni es corresponien als quatre vèrtexs d'un tetraedre.

WERNER, Alfred (1866-1919)

Nascut a Mulhouse (Alsàcia), va estudiar química a Zuric i entre els anys 1890 i 1891 va treballar amb Berthelot al Collège de France, a París. Va ser professor a Zuric el 1892, on va desenvolupar tota la seva carrera acadèmica posterior. Va investigar l'estereoquímica de compostos de nitrogen. La seva contribució cabdal, però, va ser la teoria d'enllaç dels compostos de coordinació, tot explicant l'existència d'isòmers i d'activitat òptica, molt en la línia de Van 't Hoff. Va resoldre diversos compostos de cobalt en els seus enantiòmers, alguns dels quals havien estat predits per la seva teoria de coordinació. Va preparar un compost quirals tetranuclear de cobalt sense cap àtom de carboni, amb la qual cosa va demostrar que l'activitat òptica està lligada a la dissimetria i no pas a la naturalesa orgànica dels compostos. Va rebre el Premi Nobel de Química el 1913.

WISLICENUS, Johannes (1835-1902)

Nascut al petit poble alemany de Klein-Eichstedt, va ser educat a Halle i es va traslladar amb la seva família a Boston el 1854, i a Zuric el 1856, on va estudiar i es va doctorar a la Universitat de Zuric el 1860. Va esdevenir *privatdozent* a la mateixa Universitat i, posteriorment, al Polytechnikum (avui conegut per ETH), on va arribar a la categoria de professor el 1867. Es va desplaçar posteriorment a Würzburg (1872) i a Leipzig (1885) com a successor de Kolbe. El mateix any 1885 va ser escollit president de la Deutscher chemischer Gesellschaft. La Royal Society li va lliurar la Medalla Davy el 1898. Va

ser el més ferm defensor de les idees de Van 't Hoff i va encarregar al seu deixeble Herrmann una traducció a l'alemany de la *Proposta*, traducció que va tenir una gran importància per a la seva difusió. La seva defensa de Van 't Hoff li va comportar dures crítiques de Kolbe. Va identificar l'existència de més d'un isòmer de l'àcid làctic, la qual cosa li va fer pensar que la diferència havia d'estar relacionada amb la diferent disposició dels àtoms a l'espai, i els seus treballs en aquest camp els van tenir en compte tant Van 't Hoff com Le Bel. També són contribucions importants la seva síntesi senzilla de l'àcid hidrazoic i els seus articles sobre la isomeria geomètrica dels compostos insaturats.

WURTZ, Charles Adolphe (1817-1907)

Professor al Collège de France, a París, va ser un dels químics més destacats del segle XIX. El seu llibre *Lliçons elementals de química moderna* és un clàssic i un excel·lent testimoni de les idees i els coneixements químics en el moment de publicar-se els articles de Van 't Hoff i Le Bel. Entre altres investigacions, va establir la síntesi d'hidrocarburs a partir d'halurs d'alquil i sodi, la síntesi del glicol i de l'òxid d'etilè, la reducció d'aldehids a alcohols amb sodi i la condensació aldòlica. Tant Le Bel com Van 't Hoff van treballar durant un temps al seu laboratori, poc abans de formular les seves teories.

12

REFERÈNCIES

- [1] RAMBERG, P. J.; SOMSEN, G. J. *Ann. Sci.*, 58 (2001), p. 51.
- [2] BERTHELOT, M. *Traité élémentaire de chimie organique*. París: Dunod, 1872.
- [3] PATTERSON, A. M. *A French-English Dictionary for Chemists*. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1921.
- [4] FISHER, N. W. «Wislicenus and Lactic Acid: The Chemical Background to Van't Hoff's Hypothesis». A: RAMSAY, O. B. [ed.]. *Van't Hoff-Le Bel Centennial*. Washington DC: American Chemical Society, 1975, p. 33-54.
- [5] *Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921*. Amsterdam: Elsevier, 1966.
- [6] CINTAS, P. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (2004) p. 5888.
- [7] HOLLEMAN, A. F. J. *Chem. Educ.*, 29 (1952), p. 379.
- [8] COHEN, E. *Van't Hoff, Sein Leben und Wirken*. Leipzig, 1912.
- [9] WALKER, J. J. *Chem. Soc.*, 103 (1913), p. 1127.
- [10] OSTWALD, W. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 44 (1911), p. 2219.

- [11] SMITH, H. M. *Torchbearers of Chemistry*. Nova York: Academic Press, 1949.
- [12] HARROW, B. *Eminent Chemists of our Time*. 2a ed. Nova York: Van Nostrand, 1927.
- [13] FARBER, E. [ed.]. *Great Chemists*. Nova York: Interscience, 1961.
- [14] PARTINGTON, J. R. *A History of Chemistry*. Vol. 4. Londres: MacMillan & Co., 1964.
- [15] GILLISPIE, C. C. [ed.]. *Dictionary of Scientific Biography*. Nova York: Charles Scribner's Sons, 1981.
- [16] POGGENDORF, J. C. *Biographisch-Literarischer Handwörterbuch zur Geschichte der Exacten Wissenschaften*. Leipzig: J. Ambrosius Barth, 1898-1925.
- [17] HERSCHEL, J. F. W. *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, 1 (1822), p. 43.
- [18] BALL, P. *Elegant Solutions. Ten Beautiful Experiments in Chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005.
- [19] RAMBERG, P. J. *Chemical Structure, Spatial Arrangement. The Early History of Stereochemistry, 1874-1914*. Hampshire: Ashgate Publishing, Ltd., 2003.
- [20] BUTLEROV, A. *Zeit. Chem.*, 4 (1861), p. 549.
- [21] MASON, S. F. «Pasteur on Molecular Handedness—and the Sequel». A: LOUGH, W. J.; WAINER, I. W. [ed.]. *Chirality in Natural and Applied Science*. Oxford: Blackwell Science, 2002, p. 1-21.
- [22] COUPER, A. *Compt. Rend.*, 46 (1858), p. 1157.
- [23] CHEVREUL, E. *Leçons de chimie appliquée a la teinture*. Vol. 2, 2a lliçó. París: Pichon et Didier, 1829.
- [24] CUVIER, G. *Leçons d'anatomie comparée*. Vol. 1. París: Baudoin, 1805.

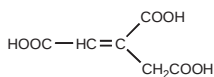
- [25] WOLLASTON, W. H. *Phil. Trans. Royal Soc. London*, 98 (1808), p. 96.
- [26] HIRSCHBERGER, J. *Historia de la filosofía*. Vol. 1. Barcelona: Herder, 1985.
- [27] WEYER, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974), p. 591.
- [28] BUTLEROV, A. M. Z. *Chemie*, 5 (1862), p. 297.
- [29] KEKULÉ, A. Z. *Chem.*, 3 (1867), p. 214.
- [30] JAPP, F. R. J. *Chem. Soc.*, 73 (1898), p. 97.
- [31] HAFNER, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979), p. 641.
- [32] PATERNÒ, E. *Giornale Sci. Nat. Econ. Palermo*, 5 (1869), p. 117.
- [33] ROSENSTIEHL, A. *Bull. Soc. Chim.*, 11 (1869), p. 385.
- [34] HOFF, J. H. van 't. *Stéréochimie: nouvelle édition de «Dix années dans l'histoire d'une théorie»*. París: G. Carré, 1892. [Edició a cura de W. Meyerhoffer]
- [35] LADENBURG, A. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 2 (1869), p. 140.
- [36] WISLICENUS, J. *Liebigs Ann. Chem.*, 167 (1873), p. 318.
- [37] WURTZ, A. *Lecciones elementales de química moderna*. 2a ed. Barcelona: Imprenta de Federico Martí y Cantó, 1874.
- [38] VILA VENDRELL, S. *Tratado teórico-experimental de química general y descriptiva*. Vol. 2. Barcelona: Librería de Agustín Bosch, 1916.
- [39] WISLICENUS, J. *Ann. Sci.*, 167 (1873), p. 343.
- [40] HOFF, J. H. van 't. *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.*, 9 (1874), p. 445.
- [41] HOFF, J. H. van 't. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 23 (1875), p. 295.
- [42] HOFF, J. H. van 't. *La chimie dans l'espace*. Rotterdam: Bazen-dijk, 1875.
- [43] HOFF, J. H. van 't. *Die Lagerung der Atome im Raume*. Braun-schweig: Vieweg, 1877.

- [44] MARSH, J. E. *Chemistry in Space*. Oxford: Clarendon Press, 1891.
- [45] RICHARDSON, G. M. [ed.]. *The Foundations of Stereochemistry: Memoirs by Pasteur, van't Hoff, Le Bel and Wislicenus*. Nova York: American Book Company, 1901.
- [46] GROSSMAN, R. B. J. *Chem. Ed.*, 66 (1989), p. 30.
- [47] PAOLONI, L. *Bull. Hist. Chem.*, 12 (1992), p. 10.
- [48] CURIE, P. J. *Phys.*, 3a sèrie, 3 (1894), p. 393.
- [49] BERTHELOT, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 23 (1875), p. 338.
- [50] LABINGER, J. A.; WEININGER, S. J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (2004), p. 2612.
- [51] STEWART, A. W. *Stereochemistry*. Londres: Longmans, Green and Co., 1907.
- [52] KOLBE, H. J. *Prakt. Chem.*, 15 (1877), p. 473.
- [53] HOFF, J. H. van 't. *Imagination in Science*. Nova York: Springer, 1967.
- [54] SNELDERS, H. A. M. J. *Chem. Ed.*, 51 (1974), p. 2.
- [55] BERTHELOT, M. *Compt. Rend.*, 63 (1866), p. 518.
- [56] ROCKE, A. J. *The Quiet Revolution: Hermann Kolbe and the Science of Organic Chemistry*. Berkeley: University of California Press, 1993.
- [57] LE BEL, J. A. *Bull. Soc. Chim.*, 31 (1879), p. 104.
- [58] LE BEL, J. A. *Compt. Rend.*, 129 (1904), p. 548.
- [59] LE BEL, J. A. *Bull. Soc. Chim.*, 11 (1894), p. 292.
- [60] DOERING, W. von E.; ROTH, W. R.; BAUER, F.; BREUCKMANN, R.; EBBRECHT, T.; HERBOLD, M.; SCHMIDT, R.; LENNARTZ, H.-W.; LENOIR, D.; BOESE, R. *Chem. Ber.*, 122 (1989), p. 1263.
- [61] MEYER, V.; JACOBSEN, P. *Lehrbuch der organische Chemie*. Leipzig: Veit, 1893-1923.

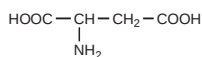
- [62] FISCHER, E. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 24 (1891), p. 1836.
- [63] HANTZSCH, A.; WERNER, A. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 23 (1890), p. 11.
- [64] BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. *Nature*, 91 (1913), p. 557.
- [65] BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. *Proc. Roy. Soc. London (A)*, 89 (1914), p. 277.
- [66] REGGELIN, M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44 (2005), p. 669.
- [67] PAULING, L. «Problems of Inorganic Structures». A: EWALD, P. P. [ed.]. *Fifty Years of X-Ray Diffraction*. Utrecht: International Union of Crystallography, 1962, p. 136-146.
- [68] ASTBURY, W. T. *Proc. Roy. Soc. London (A)*, 102 (1923), p. 506.
- [69] BIJVOET, J. M.; PEERDEMAN, A. F.; BOMMEL, A. J. van. *Nature*, 168 (1951), p. 271.

13

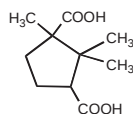
FÓRMULES



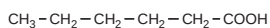
Àcid aconític



Àcid aspàrtic



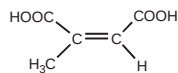
Àcid camfòric



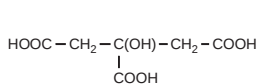
Àcid caproïc



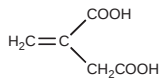
Àcid ciànic



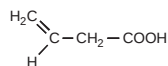
Àcid citracònic



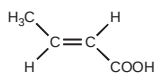
Àcid cítric



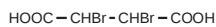
Àcid itacònic



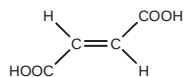
Àcid crotònic líquid



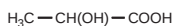
Àcid crotònic sòlid



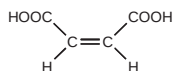
Àcid 2,3-dibromosuccínic



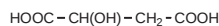
Àcid fumàric



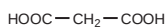
Àcid làctic



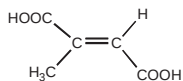
Àcid maleic



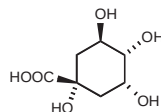
Àcid màlic



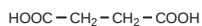
Àcid malònic



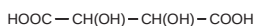
Àcid mesacònic



Àcid quínic



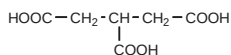
Àcid succínic



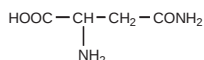
Àcid tartàric



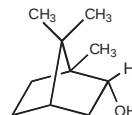
Àcid tartrònic



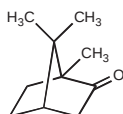
Àcid tricarbàl·lic



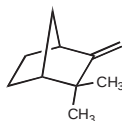
Asparagina



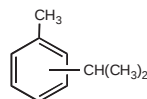
Borneol



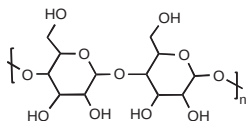
Càmfora



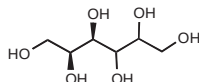
Camfè



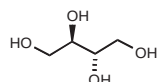
Cimè



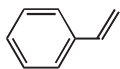
Dextrina



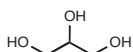
Dulcitol



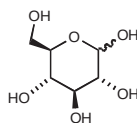
Eritritol



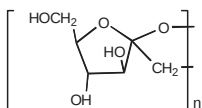
Estirè



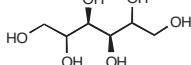
Glicerol



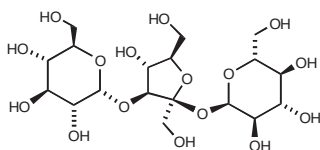
D-Glucosa



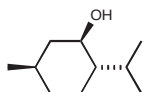
Inulina



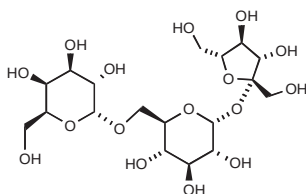
Mannitol



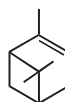
Melezitosa



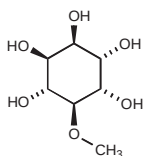
Mentol



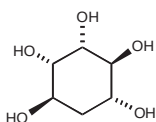
Melitosa



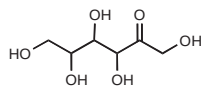
α-pinè



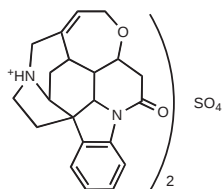
Pinitol



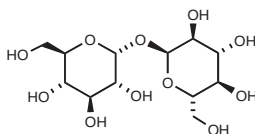
Quercitol



Sorbosa



Sulfat d'estricnina



Trehalosa

14

ÍNDEX ONOMÀSTIC*

- ANSCHÜTZ, Richard 51, 61
ARAGO, Dominique François J. 23, 101
ARRHENIUS, Svante August 15, 104
BAEYER, Adolf von 57, 58, 64, 65, 105, 107, 110
BALARD, Antoine 19
BAUDRIMONT, A. E. 24
BEILSTEIN, Friedrich 34
BERTHELOT, Marcelin Pierre-Eugène 46, 53, 57, 58, 61-63, 105, 112
BERZELIUS, Jöns Jacob 26, 34
BIJVOET, Johannes Martin 67, 104
BIOT, Jean-Baptiste 23, 25, 101
BRAVAIS, Auguste 46, 86
BREMER, Gustav J. W. 62
BUTLEROV, Aleksandr Mikhailovitx 28, 31, 32, 47, 57, 102, 106
BYRON, lord 13
CHANCEL, Gustave Charles Bonaventure 40, 46, 51, 74
CHEVREUL, Michel-Eugène 30, 101, 106

* Els números en cursiva corresponen a les pàgines de l'apèndix 2, on s'ofereixen les dades biogràfiques dels personatges més rellevants.

- CLAUS, Alexander 58
- COUPER, Archibald Scott 28, 29, 106
- CRUM BROWN, Alexander 28, 29, 34, 40, 47, 102
- CURIE, Pierre 53, 104
- CUVIER, Georges 30, 101, 107
- DALTON, John 15, 30, 101
- DE LUYNES, Victor Hyppolite 11, 46, 93
- DEMÒCRIT, 101
- DUPPA, Baldwin Francis 34, 46, 77, 108
- ENGELHARDT, R. 34
- ERLENMEYER, R. A. C. Emil 46, 76, 110
- FISCHER, Emil 65, 66, 107
- FITTIG, Rudolf 58, 61, 63
- FOURCROY, Antoine François de 34
- FRANCHIMONT, Antoine Paul Nicolas 59, 107, 108
- FRANKLAND, Edward 26, 34, 46, 57, 77, 102, 108
- FROELICH 11, 46, 82
- GAY-LUSSAC, Joseph Louis 26, 102
- GEUTHER, Anton 82, 108
- GUNNING, Jan Willem 62, 108
- HANTZSCH, Arthur Rudolf 66, 108
- HÄUY, René Just 24
- HEMILIAN, Valerius 81
- HENNINGER, Arthur 46, 75
- HERRMANN, Felix 28, 38, 59, 62, 109, 113
- HERSCHEL, John Frederick William 24, 46, 83, 101
- HOFMANN, August Wilhelm von 27, 57, 60, 102
- HUYGENS, Christiaan 23, 101
- JACOBSEN, Paul 65
- KEKULÉ, Friedrich August 7, 14, 27, 28, 31-33, 46, 47, 57, 60, 62, 74, 97, 98, 102, 105-107, 109, 110
- KELVIN, lord 26, 104
- KOLBE, Adolph Wilhelm Hermann 16, 39, 58-60, 62, 63, 109, 112, 113
- LADENBURG, Albert 28, 33, 46, 47, 50, 97, 109
- LANDOLT, Hans Heinrich 58
- LAVOISIER, Antoine 107
- LE CHATELIER, Henri Louis 15
- LEUCIP 30, 101
- LIES-BODART, J. P. 19
- LOSCHMIDT, Josef 28
- LOSSEN, Wilhelm 61
- MENDELÉIEV, Dmitri Ivànovitx 47, 102
- MEYER, Julius Lothar 28, 60
- MEYER, Victor 53, 64, 65, 103-105, 110
- MEYERHOFFER, W. 33, 39
- MICHAEL, Arthur 63
- MITSCHERLICH, Eilhard 24

MULDER, Eduard	14, 16, 62, 103	ROSENSTIEHL, Daniel Auguste	33, 102, 111
ONNES, Kamerlingh	13	SCHEELE, Karl Wilhelm	34
OPPENHEIM, Alphons	46, 98, 110	THOMSON, William	vegeu KELVIN
OSTWALD, Friedrich Wilhelm	15, 103	VAUQUELIN, Louis Nicolas	34, 106
PASTEUR, Louis	15, 24, 25, 42, 46, 47, 60, 83, 102	WAALS, Johannes van der	13
PATERNÒ, Emmanuele	32, 33, 47, 102, 111	WERNER, Alfred	66, 108, 112
PAULING, Linus	47, 67, 68, 104	WISLICENUS, Johannes	34, 36, 38, 39, 46, 47, 57, 58, 62, 63, 78, 89, 102-104, 108-110, 112
PEDRO II, Dom	62, 108	WOLLASTON, William Hyde	30, 101
POPE, William Jackson	20, 111	WURTZ, Charles Adolphe	14, 19, 29, 31, 42, 46, 48, 57, 58, 92, 103, 109, 110, 113
RAMMELSBERG, Karl Friedrich	46, 83	ZEEMAN, Pieter	13
RICHARDSON, George Mann	39	ZEISE, William Christopher	26
RÖNTGEN, Wilhelm Conrad	15, 108		

Clàssics de la Química

Títols publicats

- 1 Gilbert N. LEWIS, *L'àtom i la molècula* (2004)
- 2 Dmitri Ivànovitx MENDELÉIEV, *La relació entre les propietats dels elements i llur pes atòmic* (2005)
- 3 Jacobus Henricus van 't HOFF i Joseph Achille LE BEL, *Els àtoms en l'espai* (2007)

AQUESTA OBRA HA ESTAT PUBLICADA
L'ANY DEL CENTENARI
DE L'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

IECentanys19072007

Una química sense models tridimensionals de les molècules és avui en dia del tot inconcebible i, per això, en qualsevol facultat de química els fonaments de l'estereoquímica es comencen a estudiar en els cursos introductoris. De fet, però, la relació que hi ha entre les fórmules estructurals i la disposició dels àtoms en l'espai no va ser acceptada àmpliament fins a finals del segle XIX, tot i que les fórmules estructurals s'havien començat a usar a principis del mateix segle, cosa que va propiciar un desenvolupament espectacular de la nova disciplina de la química orgànica que portà la química a la seva majoria d'edat com a ciència. Malgrat això, químics tan destacats com Kekulé, el primer a proposar una fórmula estructural correcta per al benzè, no veien en aquestes representacions gràfiques res més que una eina simbòlica, extremament útil per posar de manifest les semblances en el comportament químic de diferents substàncies, però totalment aliena a l'estructura que en realitat adopten els àtoms d'una molècula en l'espai.

En aquest context, la publicació, el 1874, de sengles articles per J. H. van 't Hoff i J. A. Le Bel va suposar una revolució que havia de canviar en poques dècades de forma radical la manera d'enfocar els problemes de la química. En aquests dos articles, que us presentem traduïts al català en el present volum, es proposa que els quatre àtoms enllaçats amb un àtom de carboni adopten en l'espai una geometria tetraèdrica i es demostra que aquesta informació estereoquímica permet explicar la isomeria i l'activitat òptica de nombrosos compostos orgànics.



IECentanys19072007

ISBN 978-84-7283-906-9



9 788472 839069