

Sintesi asimmetriche assolutamente false

di Luigi Garlaschelli

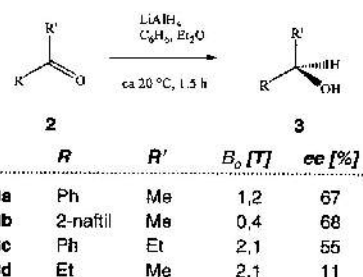
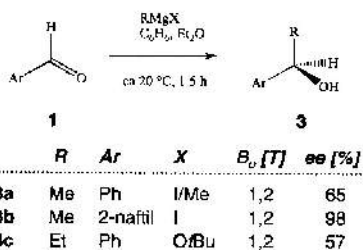
Uno dei campi più affascinanti della ricerca chimica è il tentativo di scoprire l'origine della chiralità delle molecole della Natura. È questo forse uno dei pochi temi che ha superato la soglia della pura chimica per collegarsi con la fisica e la biochimica, attirando l'interesse di più generazioni di scienziati.

Una sintesi asimmetrica assoluta comporta l'uso di una influenza fisica esterna, senza l'aiuto di reagenti chirali, per produrre un eccesso enantiomerico (ee) in ciò che sarebbe il prodotto racemico di una reazione chimica prochirale. A parte alcune reazioni asimmetriche fotochimiche, però, le interazioni di molecole con altre influenze fisiche esterne, per esempio campi elettrici, magnetici, gravitazionali ecc. sono state relativamente poco studiate.

Una recente comunicazione su *Chemical Review* [1] fa il punto sulla situazione con molta chiarezza e ricorda un piccolo e significativo episodio che turbò la comunità dei chimici alcuni anni fa.

Nell'agosto 1993 *Angewandte Chemie* ricevette per pubblicazione un lavoro dal titolo "Sintesi asimmetriche assolute in un campo magnetico statico", firmato da E. Breitmaier, di Bonn, e da altri autori, tra cui G. Zadel, sulla cui tesi di Ph.D il lavoro stesso in parte si basava.

Il lavoro riportava i risultati di alcuni semplici esperimenti (vedi Tabella): la somma di un composto di Grignard (alogenuri di metil- o etilmagnesio) ad aldeidi (benzaldeide o naftalen-2-carbaldeide) a dare l'atteso alcool secondario e la riduzione di semplici arilchetoni ad alcool con LiAlH_4 . Le reazioni erano state eseguite in presenza di un campo magnetico statico di intensità compresa tra 0,4 e 2,1 T. I prodotti delle reazioni (gli alcoli) anziché essere costituiti da una miscela racemica mostravano ee tra l'11 e il 98%. *Angewandte Chemie*, considerato l'interesse della comunicazione, ma visto anche il parere forte-



Tabella

mente discorde dei tre *referee* ai quali era stato sottoposto, chiese agli autori una revisione del lavoro. In risposta a queste critiche gli stessi autori decisero anche di ripetere - con un nuovo criomagnete e in condizioni meglio controllate - gli esperimenti più importanti. I risultati furono confermati, la versione finale inviata in dicembre, e pubblicata su *Angewandte Chemie* come *Communication* con titolo leggermente diverso [2]. La comunicazione suscitò un estremo interesse tra i chimici, ma subito vi furono voci contrarie.

La teoria afferma che un campo magnetico statico non è chirale, e non dovrebbe quindi indurre chiralità. I risultati sembravano troppo belli (ee elevati, riproducibilità, semplicità) per essere veri - o credibili. *Angewandte Chemie* ricevette in giugno altri due contributi da laboratori che avevano puntigliosamente tentato (anche

in parziale collaborazione con Breitmaier) di riprodurre i suoi risultati, ma con esito del tutto nullo. Gli alcoli ottenuti erano ostinatamente racemici. Questi falliti tentativi di replica vennero comunicati a Breitmaier. Costui fece ripetere ancora una volta gli esperimenti in assenza di Zadel (il neo-Ph.D), e questa volta ottenne risultati nulli. Messo alle strette, Zadel confessò di avere imbrogliato.

Nelle parole di Breitmaier: "In un caso abbiamo potuto chiaramente dimostrare (...) che la soluzione di partenza preparata da G. Zadel per la riduzione del propiofenone con idruro di litio e alluminio conteneva anche notevoli quantità di (+)-1-fenilpropanolo oltre al propiofenone. G. Zadel, di fronte a te-

Luigi Garlaschelli, Dipartimento di Chimica organica - Università di Pavia - Viale Taramelli, 10 - 27100 Pavia.

stimoni, ha ammesso questo inganno e altre due manipolazioni. Dobbiamo perciò presumere che i dati della pubblicazione, come pure i tentativi «riusciti» di riprodurli da parte di altri ricercatori del mio gruppo e di altri ospiti, in presenza di Zadel, siano stati ottenuti a causa di manipolazioni continue e astutamente celate». Questa lettera di Breitmeier fu pubblicata insieme alle repliche fallite di altri e a un Editoriale [3] che riassume la storia e la conclude con una frase da meditare: "Troppo spesso, il sistema di revisione dei lavori da parte degli esperti del settore («peer review» system) viene accusato di soffocare pubblicazioni non convenzionali che potrebbero introdurre un mutamento nei paradigmi scientifici. Se fossero stati esatti, i risultati descritti nella pubblicazione sarebbero stati di importanza così grande - comunque essi potessero essere spiegati - che impedirne la pubblicazione sarebbe stato inconcepibile".

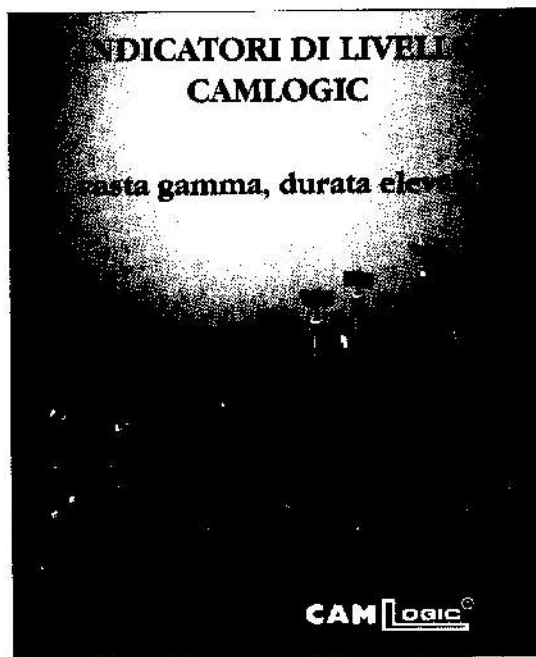
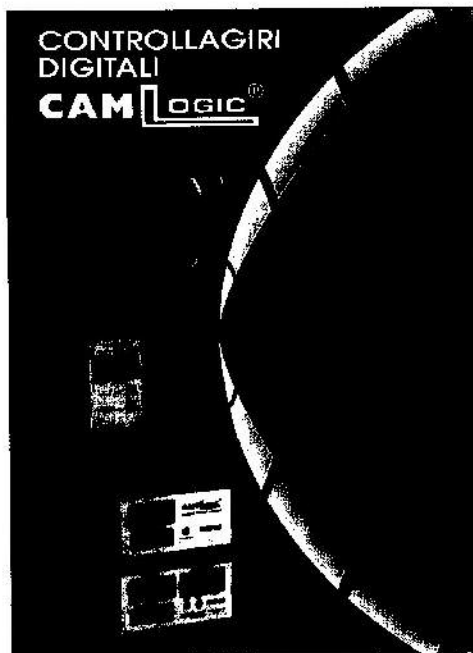
È spontaneo chiedersi perché a volte gli scienziati imbrogliano consapevolmente. Per fama, tornaconto, ripicca, compiacenza, puro gusto della beffa? Non si può nemmeno evitare di ipotizzare che cosa sarebbe accaduto se il giovane Zadel non avesse confessato. La nuova anomalia sarebbe stata continuamente citata - anche se mai riprodotta? E quanti inganni mai scoperti potrebbero celarsi nei milioni di lavori scientifici pubblicati? E oltre alla frode, cioè a risultati coscientemente falsati, quanto può in generale incidere nella scienza il più subdolo errore in buona fede [4]? Errori sistematici, analitici, di osservazione, di interpretazione, errori dovuti a metodi ina-

datti, a calcoli statistici forzati, alla selezione dei soli risultati positivi, all'effetto di attesa dello sperimentatore... l'elenco sarebbe lungo, e sull'argomento sono già stati scritti interi libri [5]. Possono sembrare domande oziose, anche perché errare è umano, e tra gli scienziati probabilmente vi è la stessa distribuzione percentuale non solo di persone bionde, o mancine, o che fumano, ma purtroppo anche di nevrotici e di imbrogliatori, come nel resto della popolazione. La scienza nel suo complesso però dovrebbe sapersi autocorreggere: non certo grazie soltanto al controllo "formale" dei *referee*, ma grazie alla replica (riuscita o fallita) dei risultati, soprattutto quelli dubbi, da parte di più laboratori neutrali e indipendenti.

Forse è a causa delle molte difficoltà pratiche che intervengono in questo processo di convalida intersoggettiva, se tante controversie sorgono e permangono. Tutti conoscono alcuni di questi "misteri": la parapsicologia e i fenomeni paranormali, l'omeopatia, la fusione fredda, le cure miracolose e le terapie "alternative", e altre innumerevoli anomalie che attendono da decenni - o da secoli - una controprova rigorosa. ♦

Bibliografia

- [1] L.D. Barron, P. Cintas, *et al.*, *Chem. Rev.*, 1998, **98**(7), 2391.
- [2] G. Zadel, C. Eisenbraun *et al.*, *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 454.
- [3] P. Göllitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1457.
- [4] H.W. James, *Nature*, 12 oct. 1995, 337, 474.
- [5] F. Di Trocchio, *Le Bugie della Scienza*, Mondadori, 1993.



Inoltre, la produzione CAMLOGIC comprende: indicatore di livello ad elica, a capacità, a membrana, a galleggiante, a fune ed a pendolo, in diverse versioni.

CAMLOGIC s.n.c. di Pigozzi A. Amos & C. Via dell'Industria, 12-12/A - 42025 Cavriago (RE) ITALY - Tel. 0522-942641 Fax 0522-942643