

FLASHBACK RIVISITANDO



Fig. 1 - Maria Bakunin

Maurizio D'Auria
Dipartimento di Chimica
Università della Basilicata
maurizio.dauria@unibas.it

LA NASCITA DELLA FOTOCHIMICA IN ITALIA. IL RUOLO DI MARIA BAKUNIN

Viene delineato il contributo di Maria Bakunin allo studio delle isomerizzazioni fotochimiche cis-trans di acidi cinnamici e della dimerizzazione fotochimica di nitrofenilindoni. In questo campo la Bakunin ottiene prima di altri una dimerizzazione stereoselettiva in fase solida.

Quando si parla o si scrive del ruolo dei chimici italiani nello sviluppo della fotochimica ai primi del Novecento la nostra attenzione non può non ricadere sulle figure che hanno svolto un ruolo significativo in questo campo. La nostra immaginazione va immediatamente alla figura di Ciamician o a quella di Paternò [1, 2]. Ed è vero, d'altronde, che quelle figure svolsero un ruolo fondamentale nello sviluppo della disciplina.

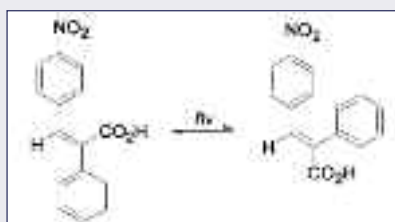
È anche però vero che altre figure hanno nello stesso periodo cercato di esaminare il comportamento fotochimico delle sostanze organiche, portando, come vedremo, ad avanzamenti significativi della conoscenza nel settore. Una di queste era Marussia Bakunin (Fig. 1).

Maria Bakunin nasce il 2 febbraio 1873 a Krasnojarsk, in Siberia, da Michail Bakunin, il grande rivoluzionario russo padre del movimento anarchico, in Siberia in seguito ad una condanna a vita, e Antossia Kwiatowoska. La famiglia riesce a scappare dalla Siberia e si rifugia a Locarno, ospite in una villa di Cafiero. Bakunin muore nel 1876, quando Marussia ha solo tre anni. Antossia accetta di trasferirsi a Napoli, nella villa del socialista Carlo Gambuzzi. Dopo poco i due si sposano e Marussia crescerà e vivrà a Napoli. Frequenta il liceo e poi l'Università, dove si fa notare da Agostino Ogliastro-Todaro, chimico organico. Diventa "preparatore" dell'Istituto Chimico. Si laurea nel 1895, a venti-

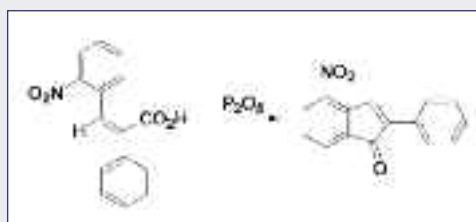
due anni e nello stesso anno sposa Ogliastro (Fig. 2). Nel 1906 è professore di chimica applicata presso la Scuola Politecnica di Napoli. Nel 1912 ottiene la cattedra di Chimica Tecnologica Organica; nel 1936 passa alla Cattedra di Chimica Industriale. Viene nominata presidente dell'Accademia Pontaniana dal 1943 al 1947. Nel 1948 diventa professore emerito. Muore nel 1960 [3]. Chi l'ha conosciuta ricorda un carattere estremamente forte e deciso, capace di opporsi anche ai tedeschi, ma capace anche di tenerezza.



Fig. 2 - 1896, celebrazioni per i settant'anni di Cannizzaro a Roma. L'unica donna è la Bakunin, appena laureata. Cannizzaro è seduto al centro con la barba; alla sua sinistra, nell'ordine, Ciamician, Paternò, Ogliastro



Schema 1 - Isomerizzazione fotochimica dell'acido 2-fenil-*p*-nitrocinnamico



Schema 2 - Disidratazione dell'acido 2-fenil-*o*-nitrocinnamico

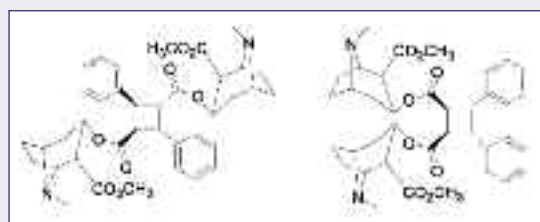


Fig. 3 - Struttura dell' α - e della β - truxillina

L'attività scientifica della Bakunin non è descrivibile in poche parole. Si va dallo studio delle sostanze naturali (picrotossina, morfina, stricnina) allo studio delle scisti bituminose. Dal meccanismo della reazione di Perkin alla fotochimica. Ed è proprio questo il tema che ci interessa.

Il primo accenno alla reattività fotochimica dei derivati cinnamici è del 1898 [4]. In una nota si riporta che l'irradiazione alla luce di luglio a Napoli aveva fatto sì che l'isomero *Z* del acido 2-fenil-*p*-nitrocinnamico si convertisse nell'isomero *E* (Schema 1). Nel caso dell'isomero *Z* dell'acido 2-fenil-*m*-nitrocinnamico l'isomerizzazione fotochimica avviene solo in presenza di carbone.

La reazione inversa viene ottenuta utilizzando una lampada ultravioletta [5]. La Bakunin nota che l'acido fenilcinnamico rimane inalterato così come l'acido 2-fenil-*o*-nitrocinnamico.

Ma l'aspetto più rilevante dell'attività in campo fotochimico della Bakunin sta nello studio dei prodotti di disidratazione degli acidi descritti in precedenza (Schema 2).

Già in una piccola nota del 1902 l'autrice notava che il 2-fenil-4-nitroindone alla luce si trasformava in un prodotto diverso che poteva essere correlato a quello che si otteneva durante la disidratazione come sottoprodotto dopo evaporazione del solvente [6]. Il 2-fenil-4-nitroindone, esposto a luce ultravioletta, non dava luogo a nessuna reazione [2]. L'esposizione al sole del composto puro, non in soluzione, dava luogo alla formazione di un prodotto unico altofondente [7]. Questa tematica verrà poi sviluppata definitivamente in tre note pubblicate in tempi diversi [8-10].

In che cosa si era imbattuta la Bakunin? Nella reazione di dimerizzazione di derivati cinnamici. Su questo argomento Ciamician darà contributi significativi, mentre Paternò non se ne occuperà affatto. La Bakunin è la prima in Italia ad occuparsene. Ma vediamo di cosa si tratta. Dimeri dell'acido cinnamico sono stati trovati negli alcaloidi identificati nell'*Erythroxylum coca* e nell'*Erythroxylum novogranatense* (Fig. 3) [11]. In queste molecole l'acido è esterificato dall'ecgonina. Ambedue i composti trovati hanno una potente azione cardiottossica [12] e la loro presenza nella cocaina può far diventare questa ancor più pericolosa.

La dimerizzazione fotochimica dell'acido cinnamico allo stato solido è una reazione studiata ai primordi della fotochimica [13]. È stato visto che l'acido *trans*-cinnamico è presente in diverse forme cristalline. L'irradiazione allo stato solido della forma α porta alla formazione dell'acido β -truxillico, mentre l'irradiazione della forma β portava alla formazione dell'acido γ -truxinico. Una forma γ risultava fotochimicamente non reattiva (Schema 3) [14-17]. L'andamento della reazione dipende

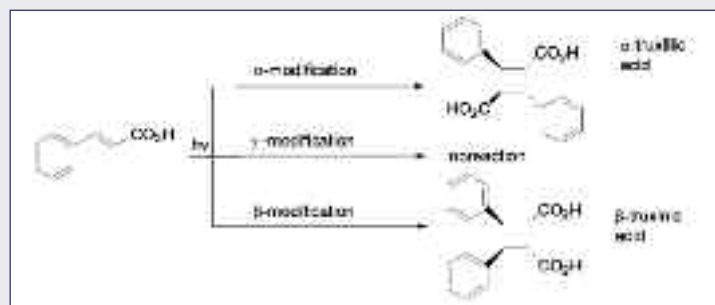
dal modo in cui sono disposte le molecole nel cristallo. In soluzione si osserva solo l'isomerizzazione *cis-trans*. Anche gli esteri degli acidi cinnamici danno dimeri in assenza di solvente e isomerizzazione *cis-trans* in soluzione [18-20]. Solo alcuni metossi derivati mostrano la capacità di dare una reazione di dimerizzazione in soluzione [21]. Derivati eterociclici, allo stesso modo, danno i dimeri in reazioni sensibilizzate da benzofenone [22].

Anche le cumarine danno luogo alla formazione di dimeri [23-25]. La reazione è regioselettiva. L'irradiazione diretta della cumarina in etanolo porta alla formazione del dimero *syn*. Si forma il dimero *syn* testa-testa attraverso lo stato di singoletto eccitato. Il dimero *anti* testa-testa viene ottenuto popolando lo stato di tripletto attraverso una reazione sensibilizzata da benzofenone (Schema 4). In questo caso, cioè, ad assorbire la luce è il sensibilizzatore, caratterizzato da un efficiente intersystem crossing allo stato di tripletto, il trasferimento di energia da questo alla cumarina, permette di popolare direttamente il tripletto senza passare attraverso il suo stato di singoletto eccitato.

È in questo ambito di ricerca che si inserisce la Bakunin. Vediamo in dettaglio i suoi risultati.

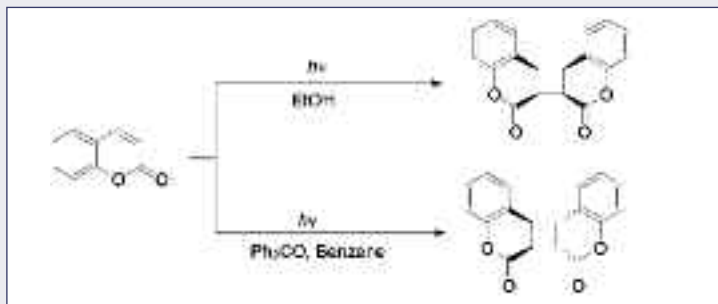
Le prime prove descritte sono relative all'irradiazione alla luce solare del 2-fenil-4-nitroindone allo stato solido. Prevenendo il lavoro poi fatto sugli acidi cinnamici da Stobbe, trova che questo composto porta alla formazione di un singolo prodotto. La dimerizzazione fotochimica del substrato potrebbe portare a quattro diversi isomeri (Schema 5). La Bakunin trova che, invece, che effettuando la reazione in fase solida, la reazione è altamente stereoselettiva. Non riesce, però, a darne la struttura: pensa che sia un dimero, ma in realtà gli mancano prove certe a sostegno dell'ipotesi. Non ha poi alcun strumento per poter determinare la stereochimica relativa dei sostituenti.

Questa reazione non è mai stata rifatta in tempi recenti e, quindi, anco-



Schema 3 - Dimerizzazione fotochimica dell'acido cinnamico allo stato solido

FLASHBACK RIVISITANDO



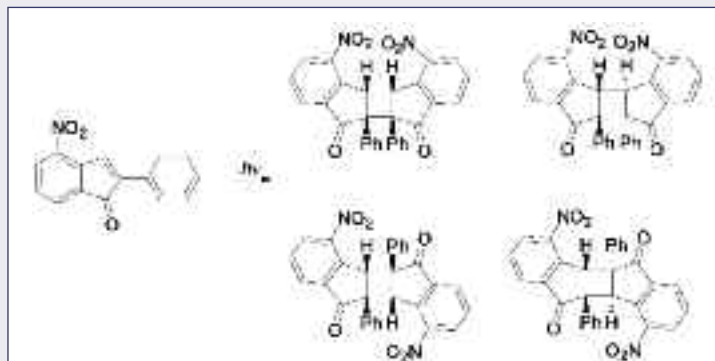
Schema 4 - Dimerizzazione fotochimica della cumarina

ra non siamo in grado di assegnare la struttura corretta del prodotto di reazione.

Quando lo stesso prodotto viene irradiato in soluzione si ottiene una miscela di tre composti. Probabilmente non si ottiene il dimero testa-testa *sin*, per motivi di ingombro sterico, ma la reazione, comunque, in queste condizioni, ha perso la sua stereoselettività. La Bakunin non è in grado di stabilire se tutti i composti sono dimeri. Determinazioni crioscopiche le fanno pensare, crediamo erroneamente, che si possano formare anche trimeri e tetrameri [10].

L'irradiazione del 2-fenil-6-nitroindone in fase solida non porta alla formazione di alcun prodotto. Al contrario in benzene, cloroformio, od acetone si ottengono i corrispondenti dimeri. Anche in questo caso si ottiene una miscela di composti. In realtà la Bakunin non riesce a separarli efficacemente.

Va notato, infine, che il 2-fenilindone, irradiato allo stato solido, fornisce anche in questo caso un singolo composto che risulta essere un dimero. Questa è l'unica reazione che, in parte, è stata rifatta anche in seguito. La Bakunin non era riuscita e non avrebbe mai potuto determinare la struttura dei prodotti. Quello che è strano è che nessuno ha mai rifat-



Schema 5 - Dimerizzazione del 2-fenil-4-nitroindone. Possibili stereoisomeri del dimero

to queste reazioni cercando di risolvere il problema della determinazione strutturale dei prodotti. Solo nel caso del 2-fenilindone, l'irradiazione in cloroformio porta alla formazione, anche in questo caso, di una miscela di tre composti dimeri in un rapporto circa 1:2:3,5 di cui, però, anche in questo caso, non viene identificata la struttura esatta [26]. Questi sono i risultati ottenuti dalla Bakunin nel campo della reattività fotochimica. La ricercatrice affronta per prima in Italia questa tematica, dato che né Ciamician né Paternò se ne erano occupati. Per prima si trova davanti ad una reazione stereoselettiva, anche se non ha gli strumenti per comprendere appieno la portata dei suoi risultati. Per capirne l'importanza si deve notare che più o meno nello stesso periodo Ciamician mostra incertezze nell'accettare l'ipotesi del carbonio tetraedrico [27]. Complessivamente il ruolo della Bakunin nello sviluppo della fotochimica appare tutt'altro che insignificante. Meraviglia il fatto che nessuno abbia più ripreso il suo lavoro e che il suo contributo sia stato pressoché ignorato nel definire lo sviluppo degli studi di fotochimica in Italia.

Bibliografia

- [1] A. Albini, *EPA Newsletter*, 2008, **78**, 97.
- [2] E. Paternò, *Synthesis in organic chemistry by means of light. 1909: a crucial year in the development of the organic photochemistry*, M. D'Auria (Ed.), Società Chimica Italiana, Roma, 2009.
- [3] P. Mongillo, Marussia Bakunin, Rubbettino Editore, 2008.
- [4] M. Bakunin, *Gazz. Chim. Ital.*, 1898, **27**(II), 34.
- [5] M. Bakunin, *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli*, 1911, **17**, 372.
- [6] M. Bakunin, *Atti Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli*, 1902, **11**, 2.
- [7] M. Bakunin, *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli*, 1911, **17**, 379.
- [8] M. Bakunin, E. Lanis, *Gazz. Chim. Ital.*, 1911, **41**(II), 155.
- [9] M. Bakunin, E. Lanis, *Atti Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli*, 1914, **15**, 3.
- [10] M. Bakunin, F. Giordani, *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli*, 1916, **55**, 22.
- [11] M. Novak, C.A. Salemink, I. Khan, *J. Ethnopharmacol.*, 1984, **10**, 261.
- [12] C. Liebermann, *Ber. D. Chem. Ges.*, 1888, **21**, 2342.
- [13] C.N. Riiber, *Chem. D. Chem. Ges.* 1902, **35**, 2908.
- [14] M.D. Cohen *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 1964, 2000.
- [15] H. Stobbe, A. Lehfeldt, *Ber. D. Chem. Ges.*, 1925, **58**, 2415.
- [16] G.M.J. Schmidt, *Acta Cryst.* 1957, **10**, 793.
- [17] H.I. Bernstein, W.C. Quimby, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **63**, 1845.
- [18] P.L. Egerton *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 3859.
- [19] J. Bolt *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2595.
- [20] H.C. Curme *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 767.
- [21] M. D'Auria, A. Vantaggi, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 2523.
- [22] M. D'Auria *et al.*, *Arkivoc*, 2002, **11**, 65.
- [23] F.A.L. Anet, *Can. J. Chem.*, 1962, **40**, 1249.
- [24] G.O. Schenkvon *et al.*, *Chem. Ber.*, 1962, **95**, 1409.
- [25] G.S. Hammond *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3103.
- [26] P.H. Lacy, D.C.C. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 1974, 2617.
- [27] G. Ciamician, *Rivista di Scienza*, 1907, **1**, 44.