

ANGELO MANGINI E I SUOI ALLIEVI. LO ZOLFO ORGANICO SULLA COLLINA BOLOGNESE

Paolo Zani, Bianca F. Bonini

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Università di Bologna

paolo.zani@unibo.it

Gli autori rievocano alcune figure, colleghi presso l'Università di Bologna, e le loro ricerche effettuate all'Istituto di Chimica Organica, (poi Dipartimento di Chimica Organica A. Mangini) nel periodo che va dagli anni Cinquanta ai Novanta. Tali ricerche hanno come elemento unificante la chimica dello zolfo organico.

Le circostanze della nuova riaggregazione dipartimentale dell'università italiana che hanno portato nel 2012 alla simultanea scomparsa della Facoltà di Chimica Industriale¹ e del Dipartimento di Chimica Organica "A. Mangini" dell'Università di Bologna, ci portano a ripensare a quanto operato dalla personalità di Angelo Mangini nel contesto chimico bolognese.



La Facoltà di Chimica Industriale nel verde panorama della collina bolognese negli anni Novanta

Angelo Mangini, nato a Mola di Bari nel 1905, si laureò in Chimica all'Università di Roma nel 1927 ed anche in Chimica Industriale al Politecnico di Torino; egli iniziò quindi un percorso universitario che lo portò da Torino all'Università di Bari e poi a quella di Perugia, ove collaborò con i proff. Finzi e De Carli: passato quest'ultimo a Bologna, Mangini lo seguì come Assistente. All'Università di Bologna, nel 1940 Mangini divenne professore di Chimica dei Coloranti presso la Facoltà di Chimica Industriale, ove in seguito tenne le Cattedre di Chimica Organica Industriale, Chimica Organica e Chimica Organica Superiore fino al 1978, anno del suo ritiro.

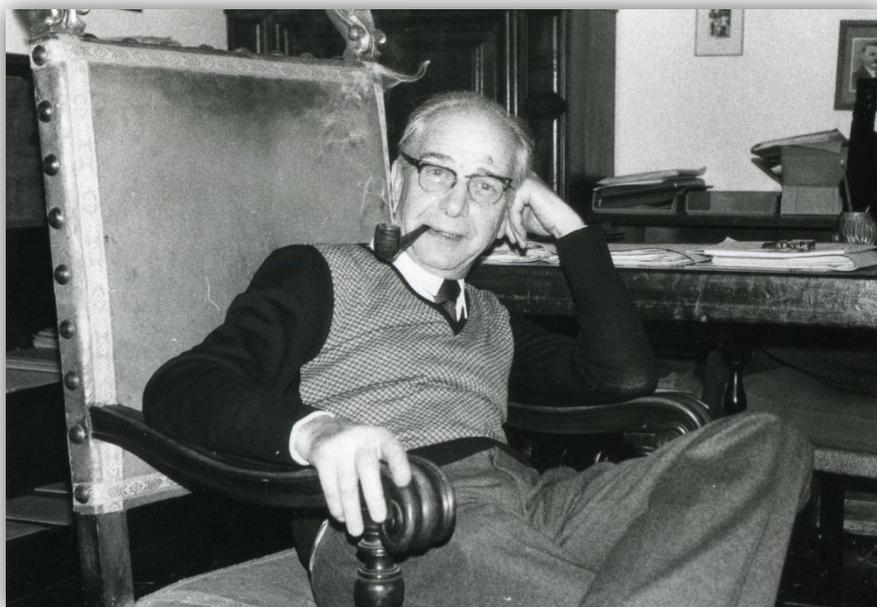
Prima di lui, la scuola di Chimica Industriale dell'Università di Bologna, allontanato il personaggio più illustre, il prof. M. L. Padoa, per motivi politico-razziali², si caratterizzava per le ricerche nell'ambito della Chimica delle Fermentazioni (prof. Mezzadrolì): si trattava quindi di ricerche di "Chimica Applicata".

Invece, le ricerche del giovane Mangini, fortemente influenzate dalla scuola inglese di sir C. Ingold, dello University College di Londra, e di A. Coulson, del Mathematical Institute di Oxford, erano dirette ad

individuare correlazioni fra la reattività chimica e le proprietà chimico-fisiche delle molecole, alla luce dei modelli teorici correnti in quel periodo (teoria elettronica della valenza ecc.) che non erano ancora stati assimilati dalla cultura chimica italiana nel periodo immediatamente precedente e successivo alla II guerra mondiale.

Questo ampio progetto di ricerca del giovane Mangini si incentrava sulla determinazione degli “effetti del sostituito” nelle molecole organiche, dapprima attraverso la misura dei loro spettri UV-Vis³, ed in seguito con l’applicazione sistematica di ogni tipo di metodologia spettroscopica (IR, NMR, ESR, MS, PES, ESCA) man mano che queste si affacciavano alla ribalta delle applicazioni scientifiche. Questo progetto di ricerca richiedeva la sintesi e la caratterizzazione di un grande numero di molecole organiche, molte di nuova sintesi.

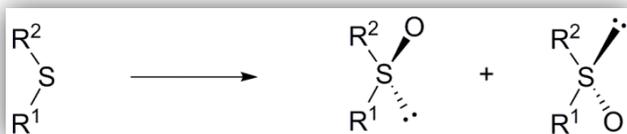
Tuttavia, presto apparve chiaro che, nell’ambito degli studi dell’“effetto del sostituito”, i composti organici solforati mostravano caratteristiche peculiari, a volte non razionalizzabili secondo i modelli teorici della valenza e dei meccanismi di reazione accettati a quel tempo.



Il prof. A. Mangini nel suo studio negli anni Settanta

Pertanto, dal 1950 Mangini, che andava formando all’ interno della Facoltà di Chimica Industriale un gruppo di giovani ed entusiasti collaboratori, iniziò le sue ricerche sistematiche sullo zolfo organico, che nel giro di diversi anni portarono alla sintesi di centinaia di prodotti solforati, anche attraverso nuove metodologie e nuove reazioni⁴.

Nel gruppo degli allievi di Mangini laureatisi poco dopo la fine della seconda guerra mondiale, Fernando Montanari si dimostrò particolarmente abile nella sintesi. Montanari, dapprima collaboratore del prof. M. Colonna, introdusse nella scuola manginiana un approccio in cui si dava valore, nell’ambito dello studio dei meccanismi di reazione, anche alle tecniche stereochimiche: questa era una novità assoluta per il panorama delle ricerche italiane di chimica organica, che avrebbe visto il suo più celebre parallelo nei lavori di G. Natta e coll. nelle discipline della chimica industriale e macromolecolare presso il Politecnico e l’Università di Milano.



Schema 1

In tal senso il prof. Montanari portò l’indagine su classi di molecole solforate chirali quali i solfossidi ed altri solfinil derivati⁵ (Schema 1) abbandonando la pletera di sistemi aromatici ed etero-aromatici su cui si era concentrato, fino ad allora, lo sforzo sintetico dei “Chimici della Collina”, ma che poco potevano dire in termini di “atomi nello spazio”.

Pagine di storia

Gli studi sulle molecole solforate richiedevano la preparazione di grosse quantità di solfuri organici e tioli, che in tempi “ante Aldrich Chimica” ed in assenza di reagenti di tiorazione “ready in the bottle”, venivano ottenuti con l’uso di idrogeno solforato e solfuri alcalini. Queste sono reazioni che un chimico esperto può riconoscere ad occhi chiusi stando fuori dal laboratorio dove vengono condotte... In tal caso il relativo isolamento dell’edificio di Chimica Industriale giocava un ruolo positivo⁶. Si ebbero così risultati all’avanguardia nel campo della stereochimica dello zolfo asimmetrico, in particolare la sintesi asimmetrica dei solfoossidi per ossidazione e lo studio della loro configurazione assoluta⁷; un degno coronamento delle ricerche sulla chimica dello zolfo organico svolte dai “Chimici della Collina”, Mangini ed allievi, si ebbe con i lavori presentati al IV Simposio Internazionale sullo Zolfo Organico, ISOCS, organizzato da Mangini e collaboratori nel 1970 per la prima volta in Italia, a Venezia, che sanciva, anche formalmente, il prestigio guadagnato con tali ricerche sulla scena mondiale dal gruppo di chimici bolognesi.

Un’altra delle caratteristiche notevoli della personalità di Mangini fu la sua visione lungimirante nel settore della didattica. Nel lungo periodo in cui fu Preside della Facoltà di Chimica Industriale (dal 1944 al 1969) egli non lesinò sforzi per arricchire il corpo docente della Facoltà, sia promuovendo i collaboratori più capaci, che chiamando esperti di discipline differenti (Metallurgia, Impiantistica-Ingegneria, Scienza dei Materiali, Metallorganica, Chimica Agraria...) da altri Atenei, sia utilizzando professionisti dell’industria come docenti incaricati.

Ciò permise alla Facoltà di Chimica Industriale di raggiungere una indipendenza didattica dalla Facoltà di Scienze, differenziando i contenuti della laurea in Chimica Industriale in senso più tecnologico.



La Facoltà di Chimica Industriale negli anni Trenta, appena costruita

È degno di nota l’impegno che Mangini profondeva nel “tutoraggio” dei suoi collaboratori/allievi: infatti, già negli anni Cinquanta (quarant’anni prima dell’istituzione del Dottorato di Ricerca in Italia!) i “nuovi” collaboratori di Mangini erano tenuti a trascorrere un anno di training presso una prestigiosa università estera (tipicamente britannica o statunitense) per “farsi le ossa” con nuove tecniche e prendere confidenza con la scena scientifica internazionale. Al loro rientro, i “giovani” erano progressivamente incoraggiati ad intraprendere linee di ricerca che, derivando da quelle sviluppate presso l’istituto diretto da Mangini, avrebbero aperto nuovi, autonomi filoni di studio, con la conseguenza di portare poi giovani professori provenienti dalla “scuola di Bologna” in nuove sedi con nuove forze.

Così era accaduto per il prof. Montanari, passato dalla “Chimica sulla Collina” bolognese ad occupare cattedre fuori Bologna: infatti, divenne presto Professore Ordinario a Cagliari, poi a Modena, ed infine si trasferì all’Università Statale di Milano.

Gli studi stereochimici sui solfoossidi furono continuati a Bologna da un allievo di Montanari e Mangini, Gaetano Maccagnani che, dopo un primo periodo lavorativo trascorso presso l’Imperial College di Londra

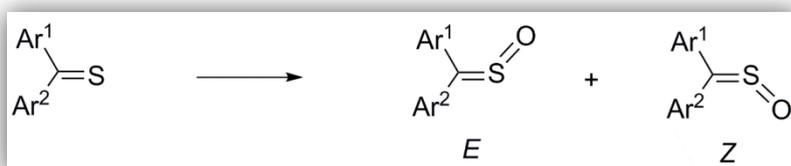
sotto la direzione di sir Derek Barton, (poi Premio Nobel per la Chimica nel 1969), tornato a Bologna individuò all'inizio degli anni Settanta un nuovo settore di ricerca legato all'atomo di zolfo; collaboravano con lui in queste ricerche le colleghe Bianca Flavia Bonini e Germana Mazzanti⁸.

Aveva ricevuto il nome "solfino" un gruppo funzionale (C=SO) individuato in quel periodo e caratterizzante una serie di molecole presenti in sostanze naturali identificate in vegetali come aglio, cipolla ecc.⁹: in questo gruppo funzionale, l'atomo di zolfo costituisce un centro stereogenico planare.

Il gruppo di Maccagnani effettuò in quegli anni un'indagine sistematica sulla sintesi e reattività dei solfini (Schema 2).

Nel caso di tiochetoni aromatici, l'ossidazione con peracidi risultò un eccellente metodo per ottenere i solfini, che vennero perciò chiamati tiocarbonili S-ossidi; fu indagata la stereochimica dell'ossidazione di tiochetoni (ed altri derivati tiocarbonilici) non simmetrici: infatti, data la non linearità del gruppo CSO, erano possibili derivati *stereoisomeri* Z (sin) ed E (anti), in analogia agli *enantiomeri* R/S dei solfinil derivati.

Venne in seguito investigata la reattività dei solfini in reazioni di cicloaddizione, sia di tipo Diels Alder con dieni ed eterodieni, che con una gran varietà di 1,3-dipoli: ciò portò alla sintesi di cicloaddotti solforati (eterocicli a 6-, 5- e 3- termini rispettivamente), di cui si approfondì il comportamento chimico¹⁰.



Schema 2

Così come le ricerche di Montanari e Maccagnani sui solfossidi avevano portato negli anni Sessanta ad una collaborazione con un ricercatore olandese, H. Hogeveen⁵, allievo di Wijnberg all'Università di Groningen, le ricerche sui solfini si svolsero in collaborazione con B. Zwanenburg¹¹, altro allievo di Wijnberg, che fu poi chiamato alla cattedra di Chimica Organica dell'Università olandese di Nijmegen.

Contemporaneamente il prof. A. Fava e il suo gruppo si spostava dall'Università di Pisa alla Facoltà di Chimica Industriale di Bologna. Fava studiava le caratteristiche chimiche e stereochimiche di tiaciccloalcani e tiaciccloalcheni di varia taglia (media e larga)¹², per cui l'ala est del vecchio edificio di Chimica Industriale (parte dell'allora Istituto di Chimica Organica) "produceva" una parte considerevole dei risultati che avrebbero posto la chimica dello zolfo organico "Made in Italy" in posizione importante nel campo internazionale.



Il prof. A. Mangini al Laboratorio CNR di Ozzano Emilia, con i colleghi, fra i quali A. Fava, G. Maccagnani, F. Bernardi, B.F. Bonini, G. Mazzanti, L. Lunazzi, C. Zannoni, A. Alberti, M. Guerra, durante la visita della prof. M.A. Ryashentseva dell'Accademia delle Scienze dell'URSS (inizio anni Ottanta)

Pagine di storia

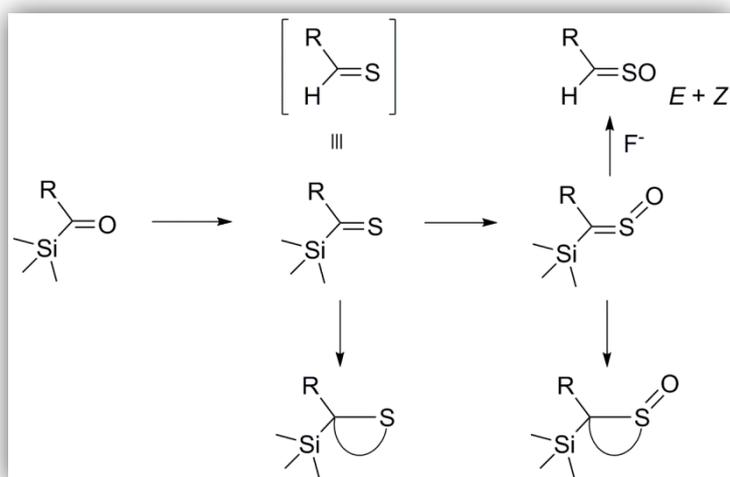
Alle attività di ricerca svolte da Mangini e dai suoi allievi presso i laboratori della Facoltà di Chimica Industriale si erano nel frattempo aggiunte quelle “delocalizzate” presso una nuova “creatura” di Mangini, ossia il Laboratorio (poi Istituto) CNR per i Composti del Carbonio contenenti Eteroatomi, fondato da Mangini alla fine degli anni Sessanta ad Ozzano Emilia¹³ e diretto dal 1971 da Maccagnani.

Giunti agli anni Ottanta, mentre Mangini, ritiratosi dall'attività accademica, era ancora presente sulla scena internazionale dell'ISOCS (ad esempio, la foto sottostante fu scattata a Riga nel 1980 in occasione del simposio sullo zolfo), il gruppo di Maccagnani aprì un nuovo filone di ricerche sullo zolfo organico, con la progettazione di molecole contenenti un altro eteroatomo del III periodo: il silicio.



Il prof. A. Mangini con i colleghi G. Maccagnani, B.F. Bonini e M.A. Ryashentseva al convegno ISOCS - Riga 1980

Così come si stava largamente studiando all'Istituto di Chimica Organica dell'Università di Firenze la chimica degli acil silani da parte del gruppo del prof. Ricci¹⁴, altro allievo di Mangini, il gruppo Maccagnani sviluppò la sintesi dei corrispondenti tioacilsilani (silil tioni) e tioacilsilani S-ossidi. Questi derivati rappresentavano gli equivalenti sintetici delle elusive tioaldeidi e delle stabili tioaldeidi S-ossidi¹⁵ attraverso protodesililazione, che può realizzarsi anche nel caso degli addotti (vedi Schema 3).



Schema 3

Benché negli ultimi anni Mangini avesse sempre più privilegiato ricerche nel campo della Chimica Teorica, in particolare con la collaborazione del prof. F. Bernardi¹⁶, la sua ultima pubblicazione fu una Memoria che

egli, rievocando oltre cinquant'anni di ricerche, intitolava "Summary of some of my Research on Organo Sulfur Compounds"⁴, tanto per contrassegnare una volta di più il suo grande interesse per lo zolfo.

Nel frattempo, la Facoltà di Chimica Industriale subiva il processo di riorganizzazione dipartimentale successivo alla legge del 1980 sull'università, dando origine, oltre ad altri dipartimenti, al Dipartimento di Chimica Organica.

Nel 1988 venne a mancare Mangini¹⁷, a cui venne intitolato il neo-costituito Dipartimento di Chimica Organica dell'Università di Bologna.

Purtroppo, alla scomparsa di Mangini seguì rapidamente nel 1989 anche quella di Maccagnani; il successivo trasferimento del prof. Ricci da Firenze a Bologna diede luogo ad una sua collaborazione con le prof.sse Bonini e Mazzanti sulla chimica dei derivati organici contenenti gli eteroatomi zolfo e silicio, proseguendo ancora per diversi anni le attività ormai tradizionali della "Chimica della collina" sullo "zolfo organico", con un'indagine sistematica sulle potenzialità sintetiche di tioacil-silani e derivati¹⁸.

Riguardando oggi persone e vicende di quegli anni, possiamo dire che gli "effetti del sostituito" che si andavano cercando così come le teorie che li predicavano, e le controversie scientifiche anche animate che infiammavano l'interpretazione dei risultati, sbiadiscono nel tempo, e vengono rimpiazzate da nuovi modelli e nuove controversie...

Al di là delle molecole, ci sono poi sempre le persone, e l'"effetto" più importante esercitato da Mangini è stato quello sui suoi collaboratori: sicuramente quella di Mangini è stata una vita per la ricerca e la sua opera che non perde valore nel tempo è quel legato di insegnamenti a generazioni di studenti e colleghi che nella Facoltà di Chimica Industriale hanno trovato una scuola non solo di formazione professionale, ma di vita...

BIBLIOGRAFIA E NOTE

¹La localizzazione della Facoltà di Chimica Industriale (Facoltà autonoma dal 1935) come secondo centro della chimica accademica bolognese fu conseguente al cospicuo lascito dell'ing. L. Toso Montanari per costituire una "Scuola Superiore di Ingegneria Chimica e Chimica Industriale" nell'ateneo bolognese. Dopo varie ipotesi di insediamento della Facoltà in differenti zone di Bologna (informazioni per cui si ringrazia il prof. L. Busetto, già Preside della Facoltà di Chimica Industriale) che non ebbero seguito, la realizzazione divenne fattibile in rapporto all'insediamento/apertura della nuova Facoltà di Ingegneria dell'Università di Bologna, costruita in un'area svincolata dal centro storico di Bologna, sulla collina subito al di fuori di Porta Saragozza, nel Viale Risorgimento appena tracciato. La sede di Chimica Industriale venne per logica conseguenza, con la soluzione di una "Palazzina" in mezzo al verde, in uno stile tradizionale per quel periodo, assai vicina ma retrostante al grande edificio della Facoltà di Ingegneria, questa opera di A. Vaccaro e manifesto dello stile Razionalista in Bologna.

²Un ricordo ed un tributo al prof. Maurizio Leone Padoa, A. Citti, A. Trombetti (a cura di), CLUEB, Bologna, 2004.

³Advances in Molecular Spectroscopy, Proc. of 4th International Meeting on Molecular Spectroscopy, Bologna 7-12 Sept. 1959, A. Mangini (Ed.), Pergamon Press, Oxford, 1962.

⁴A. Mangini, *Sulfur Reports*, 1987, **7**, 313 e riferimenti citati.

⁵F. Montanari *et al.*, *Gazz. Chim. Ital.*, 1960, **90**, 839; F. Montanari *et al.*, *Tetrahedron Letters*, 1961, 607; H. Hogeveen, F. Montanari, *J. Chem. Soc.*, 1963, 4864.

⁶Secondo le norme di sicurezza attuali sarebbe problematico sviluppare (ma anche ripetere) ricerche condotte secondo le tecniche/approcci degli anni citati (1950-'80): ciò pone implicitamente in luce problematica uno dei cardini della ricerca scientifica moderna, ossia la riproducibilità dei risultati in modo indipendente da luoghi e tempi.

⁷F. Montanari, *Tetrahedron Letters*, 1965, 3367; F. Montanari *et al.*, *J. Chem. Soc. (C)*, 1968, 1317.

⁸Va ricordato che, accanto agli studi di chimica organica di base e di spettroscopia molecolare, Mangini mantenne sempre anche un'attività di studio su tematiche di tipo industriale, particolarmente nel settore della sintesi e applicazione dei coloranti, per cui ebbe come collaboratrici le prof. B.F. Bonini e G. Mazzanti, coautrici con lui di alcuni testi di chimica industriale, particolarmente sulla chimica dei coloranti e degli intermedi industriali, gli unici pubblicati in Italia che potessero confrontarsi con le analoghe opere inglesi o tedesche di chimica industriale: A. Mangini *et al.*, *Coloranti e tintura delle fibre tessili*, Vol. IX, Trattato di Chimica Industriale, M. Giua (Ed.), 2^a Edizione, USES, Firenze 1977; A. Mangini *et al.*, *ibid.*, Vol. 5, USES, Firenze 1975.

⁹Molecole solforate naturali sono presenti in numerosi vegetali, particolarmente quelli del genere *Allium*, a cui conferiscono tipiche proprietà olfattive e/o lacrimatorie. Va notato che, accanto a questi pronunciati effetti fisiologici immediati, queste molecole (come in generale molti composti organici dello zolfo) associano una tossicità molto bassa o addirittura proprietà farmacologiche; E. Block, *Garlic and other alliums: the lore and the science*, Royal Society of

Chemistry, Cambridge (UK), 2010; E. Bloch *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1264; E. Block *et al.*, *Tetrahedron Letters*, 1980, **21**, 1277 (Onion Lacrimatory Factor).

¹⁰B.F. Bonini, G. Maccagnani, *Tetrahedron Letters*, 1973, 3585; G. Maccagnani *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1973, 2314; B.F. Bonini *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1972, 2490.

¹¹B. Zwanenburg, B.G. Lenz, Houben Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Band **E11**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1985, 911; B. Zwanenburg, *Rev. Heteroat. Chem.*, S. Oae (Ed.), 1988, 218; B. Zwanenburg, *J. Sulfur Chem.*, 2013, **34**, 142 e riferimenti citati.

¹²A. Fava *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 1987, 955; A. Fava *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 5689.

¹³Alla fine degli anni Sessanta, Mangini, divenuto Presidente del Comitato Nazionale per le Scienze Chimiche del CNR, promosse la costituzione di un'unità CNR, dapprima come Centro presso l'Università, quindi come Istituto I.CO.C.EA (Composti del Carbonio contenenti EteroAtomi) trasferendolo ad Ozzano Emilia, proprio per dare nuovi spazi e moderne attrezzature agli allievi più giovani che stavano lanciando nuovi filoni di ricerca. Mangini riuscì ad ottenere vantaggi anche dalle lotte studentesche del '68, in quanto, *cavalcando* le richieste degli studenti di Chimica Industriale, realizzò un ampliamento della Facoltà, con la costruzione di un nuovo edificio, retrostante a quello anni Trenta, e dotato di nuovi, grandi laboratori a disposizione degli studenti.

¹⁴A. Ricci *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 1201; A. Ricci *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1985, **50**, 130.

¹⁵G. Maccagnani *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 822; B.F. Bonini *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 964; G. Mazzanti *et al.*, *ibid.*, 1988, 365 (per silil tioni con sostituito sililato chirale quale ausiliario); G. Barbaro *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 3744; *ibid.*, 1991, **56**, 2512.

¹⁶F. Bernardi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 8171.

¹⁷Per un profilo biografico di A. Mangini, con bibliografia completa, vedi il contributo di F. Montanari in *Gazz. Chim. Ital.*, 1989, 119, numero speciale

¹⁸B.F. Bonini, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 1993, **74**, 31; B.F. Bonini, M. Fochi, *Advances in Sulfur Chemistry*, 2000, **2**, 1.