VINCENZO BALZANI (*)

La fotochimica: un fenomeno naturale vecchio come il mondo, una scienza per il futuro (**)

Dio disse: «Sia la luce!» E la luce fu.
Dio vide che la luce era cosa buona
e separò la luce dalle tenebre.

Genesi, 1, 3-4

1. Introduzione

Nell'iniziare questa prolusione il mio pensiero va alla lunga schiera di illustri scienziati che dal 1782 ad oggi hanno dato fama a questa Accademia. Come chimico, ricordo in particolare i nomi di giganti come Avogadro, Cannizzaro, Paternò, Ciamician, Natta. Siamo loro infinitamente grati perché ci hanno aperto la strada della Scienza.

Oggi ciascuno di noi sa molto di più di quanto sapevano loro, ma sa anche di sapere tanto poco. Per meglio esprimere questo concetto, faccio mie le parole scritte qualche tempo fa dal professor Giorgio Salvini: «Mai gli scienziati hanno ammesso di sapere tanto poco. I nostri padri, i nostri nonni, se leggiamo le loro sintesi e gli annunci che presentavano anche ai compagni accademici non scienziati, credevano di essere vicini alla verità finale più di quanto noi oggi pensiamo. Forse perché c'è in molti di noi, ammoniti dalla sorprendente fantasia della natura, un maggiore senso di umiltà e una maggiore comprensione dei limiti della nostra mente» [1]. Ed è con profondo senso di umiltà che io mi accingo a presentare questa prolusione.

Parlerò di chimica, una parola che non gode certo di una buona fama. In un articolo apparso qualche anno fa sulla rivista Airone, Giorgio Nebbia scriveva [2]: «Chimica è una parolaccia? Si direbbe di sì a giudicare dalle reazioni della pubblica opinione che associa i pesticidi chimici all'inquinamento delle acque, gli additivi chimici alla contaminazione dei cibi, le industrie chimiche agli incidenti».

(*) Socio dell'Accademia. Dipartimento di Chimica «G. Ciamician» dell'Università di Bologna.

(**) Prolusione per l'inaugurazione del 213° Anno Accademico, tenuta il 25 marzo 1995.

Recenti ricerche di opinione [3] sembrano indicare che le cose stanno lentamente cambiando. Ma è pur sempre vero che nel nostro paese c'è una scarsa cultura scientifica in generale, e in particolare una scarsissima cultura chimica.

La chimica non è un qualcosa di cui si può fare a meno, come qualcuno potrebbe essere indotto a pensare. *La chimica è in noi*: l'uomo, infatti, «funziona» o «non funziona» a causa di reazioni chimiche. Il concepimento, la crescita, l'invecchiamento, la morte sono in ultima analisi regolati da processi chimici, sia pure molto complessi. *La chimica è attorno a noi*: basta pensare ai fenomeni naturali indispensabili per la vita come la fotosintesi, ed ai processi artificiali di primaria importanza per la civiltà come la combustione della benzina nel motore delle nostre macchine. *La chimica fa parte delle tecnologie e come tutte le tecnologie può essere usata per il bene o per il male*: con la chimica si possono infatti produrre farmaci o veleni, fertilizzanti o agenti inquinanti, combustibili o armi.

2. Il ruolo della chimica

La chimica ci spiega i perché delle cose della vita di tutti i giorni (perché un vetro è rigido, perché le foglie sono verdi, perché l'ossido di carbonio è velenoso) partendo dalle proprietà degli atomi e delle molecole. Atomi e molecole sono oggetti molto piccoli. Dieci miliardi di volte più piccoli degli oggetti che ci circondano nella vita di tutti i giorni. L'atomo di idrogeno (H) ad esempio, ha un diametro di 0.8 Å, l'atomo di ossigeno 1.2 Å, e la molecola d'acqua circa 2 Å.

Per lungo tempo il chimico è stato essenzialmente un esploratore della natura. Il suo compito era stabilire la composizione e la struttura dei prodotti naturali e capire quali sono le regole che la natura impone ai fenomeni chimici. La situazione è andata via via cambiando, per due ragioni: in primo luogo l'operazione «conoscenza della natura» è in buona parte compiuta; in secondo luogo, il chimico, svelando i segreti dei processi naturali, si è accorto di avere la capacità di sintetizzare composti e di mettere in atto processi che non esistono in natura e che quindi vengono chiamati *artificiali*, parola spesso usata in senso dispregiativo nel linguaggio corrente, ma che in realtà significa «prodotto dall'intelligenza dell'uomo».

La chimica oggi è diventata una scienza centrale (Fig. 1). Il linguaggio e i metodi della chimica stanno dando nuove prospettive alla biologia. Col passare degli anni saranno sempre più discussi in termini molecolari, cioè chimici, i problemi della medicina, e forse anche i pensieri, i sentimenti, le emozioni. La chimica invade e pervade numerosi altri campi del sapere ed è il fondamento di discipline emergenti come l'ecologia e la scienza dei materiali. Al chimico esploratore della natura si affianca sempre più frequentemente il chimico inventore, il chimico ingegnere a livello atomico e molecolare.

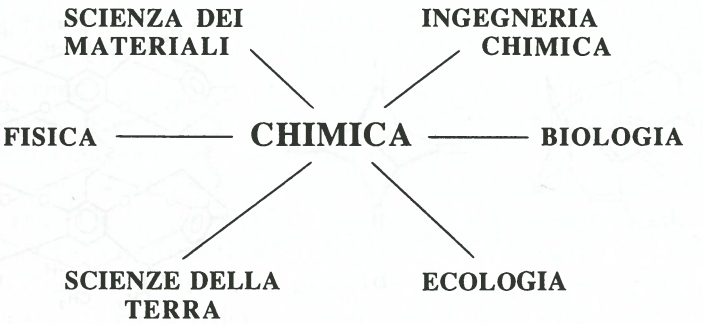

Fig. 1 - La chimica è una scienza «centrale» che invade e pervade molte altre scienze.

3. Molecole e specie supramolecolari

La prima cosa che balza all'occhio, se si sfogliano le ultime annate di una buona rivista di chimica, è il grande progresso che si è avuto nei metodi di sintesi. In effetti oggi si possono preparare molecole di qualsiasi forma [4]: molecole fatte a barile, cestino, cintura, coppa, scatola, ponte; molecole a forma di farfalla, gabbia, calice, cappello; molecole capaci di incarcerare altre molecole; molecole fatte a fessura o a collare; molecole containers; molecole a forma di corona, di cripta, di cilindro, di staccionata; molecole fatte a cancello, a gondola, a scala, a lanterna; molecole con tentacoli, molecole a forma di pagoda, di scorpione, di stella, di nastro, di pinza, di vascello, di filo, di pallone, di albero. Alcuni esempi di queste molecole artificiali sono mostrati nella Fig. 2. Accade dunque anche in chimica quanto mirabilmente descritto da una celebre frase di Leonardo: «Dove la natura finisce di produrre le sue specie, comincia l'uomo, in armonia con le leggi della natura, a creare una infinità di specie».

Il mondo delle piccole dimensioni, dominio della chimica, oggi sta interessando molti campi della tecnologia dove la miniaturizzazione dei componenti delle apparecchiature è diventata una necessità sempre più stringente. Questo vale in particolar modo per le memorie dei calcolatori elettronici, al fine di avere apparecchi sempre più piccoli e allo stesso tempo sempre più potenti. Di grande interesse sono strutture aventi le dimensioni da 1 a 100 nanometri. In questa corsa verso l'ottenimento di strutture molto piccole finora si è seguito l'approccio «dall'alto» (*top down*) lavorando, con tecniche speciali, pezzi macroscopici di materiali (Fig. 3); ma ormai si è giunti ai limiti delle capacità tecniche. Può essere conveniente, allora, per giungere a strutture ancora più piccole l'approccio «dal basso» (*bottom up*), cioè la costruzione di strutture estremamente piccole mediante l'assemblaggio di singole molecole. Si tratta, come vedremo meglio in seguito, di una vera e propria ingegneria a livello molecolare.

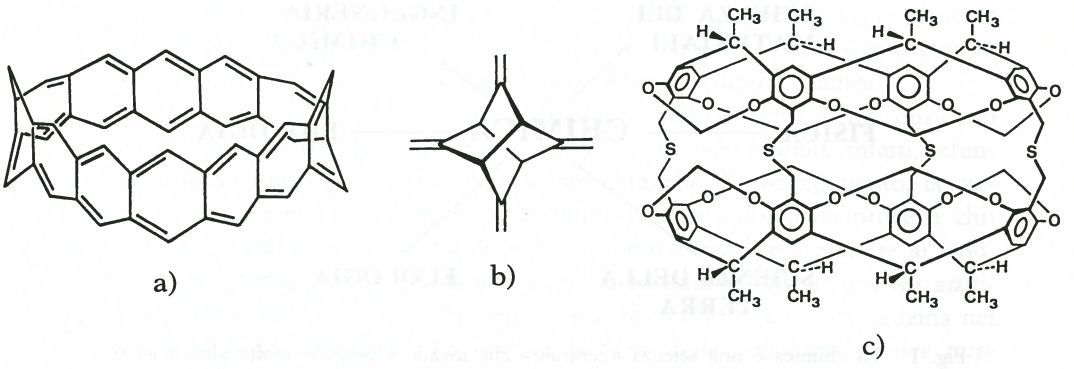

Fig. 2 - a) Una molecola a forma di collare; b) una molecola a forma di stella; c) una molecola chiamata «carcerando» perché è in grado di imprigionare altre molecole.

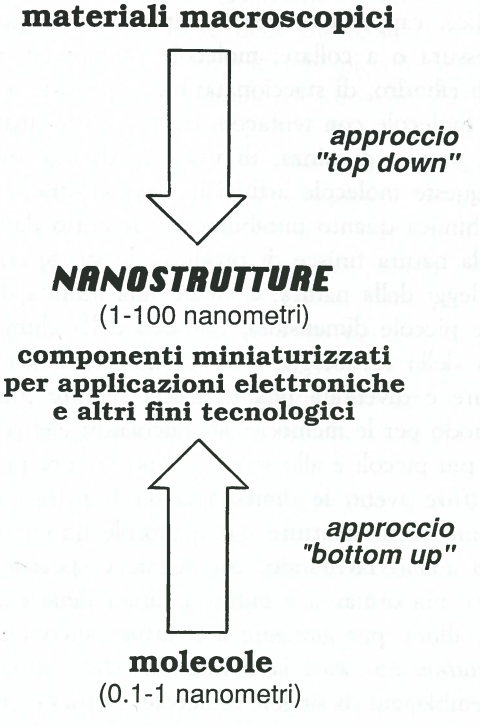

Fig. 3 - I due diversi approcci per preparare strutture di dimensioni nanometriche.

Con l'approccio «dal basso» nel nostro laboratorio abbiamo recentemente sintetizzato [5] specie supramolecolari costituite da centinaia di atomi, come quella rappresentata nella Fig. 4. Si tratta di mettere assieme, secondo un preciso ordine, così come si fa per costruire le case con componenti prefabbricati, «pezzi» aventi dimensioni di miliardesimi di metro. Per preparare la struttura mostrata nella Fig. 4, che contiene 649 atomi, 13 dei quali (pallini neri) sono metalli, si parte (Fig. 5) da un blocco centrale che già contiene 238 atomi il quale, nei suoi tre siti chelanti liberi, può coordinare 3 altri blocchi, ciascuno contenente 137 atomi. A loro volta questi blocchi vengono costruiti unendo elementi più piccoli. Come si vedrà in seguito, queste gigantesche specie supramolecolari, chiamate dendrimeri (dal greco dendron, albero) per la loro struttura ramificata, sono utilizzate per raccogliere la luce solare. Fra le numerose altre specie supramolecolari recentemente ottenute, ricordiamo i rotassani e i catenani [6], due esempi dei quali sono mostrati in Fig. 6. Anche su queste specie ritorneremo in seguito.

L'approccio «dal basso» per ottenere specie via via più grandi ha davanti a sé una lunga strada da percorrere. Per averne un'idea, seguendo un suggerimento di J.-M. Lehn [7], possiamo pensare a un parallelo fra chimica e linguaggio (Fig. 7). Gli atomi sono le lettere della chimica e la tavola periodica è l'alfabeto della chimica. Gli atomi si possono mettere assieme come le lettere: se si cerca di combinarli senza seguire regole ben precise, non si ottiene niente di significativo, così come è senza significato un insieme non ordinato di lettere; se invece si combinano secondo certe regole, si ottengono le molecole, che sono le parole della chimica. Così come con una sola parola è difficile esprimere un concetto, ugualmente con una sola molecola è difficile far qualcosa di interessante, cioè compiere una funzione. Ecco quindi che, come abbiamo visto sopra, i chimici si stanno avventurando nel mettere assieme molecole in sistemi supramolecolari, che possono essere paragonati a frasi e paragrafi del linguaggio.

Andando avanti con questo paralello quasi per gioco e in modo molto grossolano, possiamo paragonare un articolo di un giornale ad un sistema chimico della complessità di un enzima, un libro a un organismo poco evoluto (ad esempio, un'ameba), una collana di libri ad un animale (ad esempio, un pesce), e una intera biblioteca ad un uomo. Ma il paragone è certamente irriverente per l'uomo, anche sul piano puramente quantitativo in quanto il numero di lettere contenute in tutti i volumi della più grande biblioteca del mondo, quella recentemente inaugurata a Parigi, è di molti ordini di grandezza inferiore al numero di atomi contenuti nel corpo di un uomo (la biblioteca di Parigi contiene circa 10 milioni di volumi: considerando una media di 500 pagine per volume, 50 righe per pagina, 10 parole per riga, 5 lettere per parola, si ottiene un totale di circa 10^{13} lettere; il numero di atomi contenuto nel corpo di un uomo è dell'ordine di 10^{27}). Questo paragone fra chimica e linguaggio, pur nella sua limitatezza, ha il pregio di farci capire che le due caratteristiche chiave che caratterizzano sistemi chimici più interessanti sono *complessità* e *ordine*.

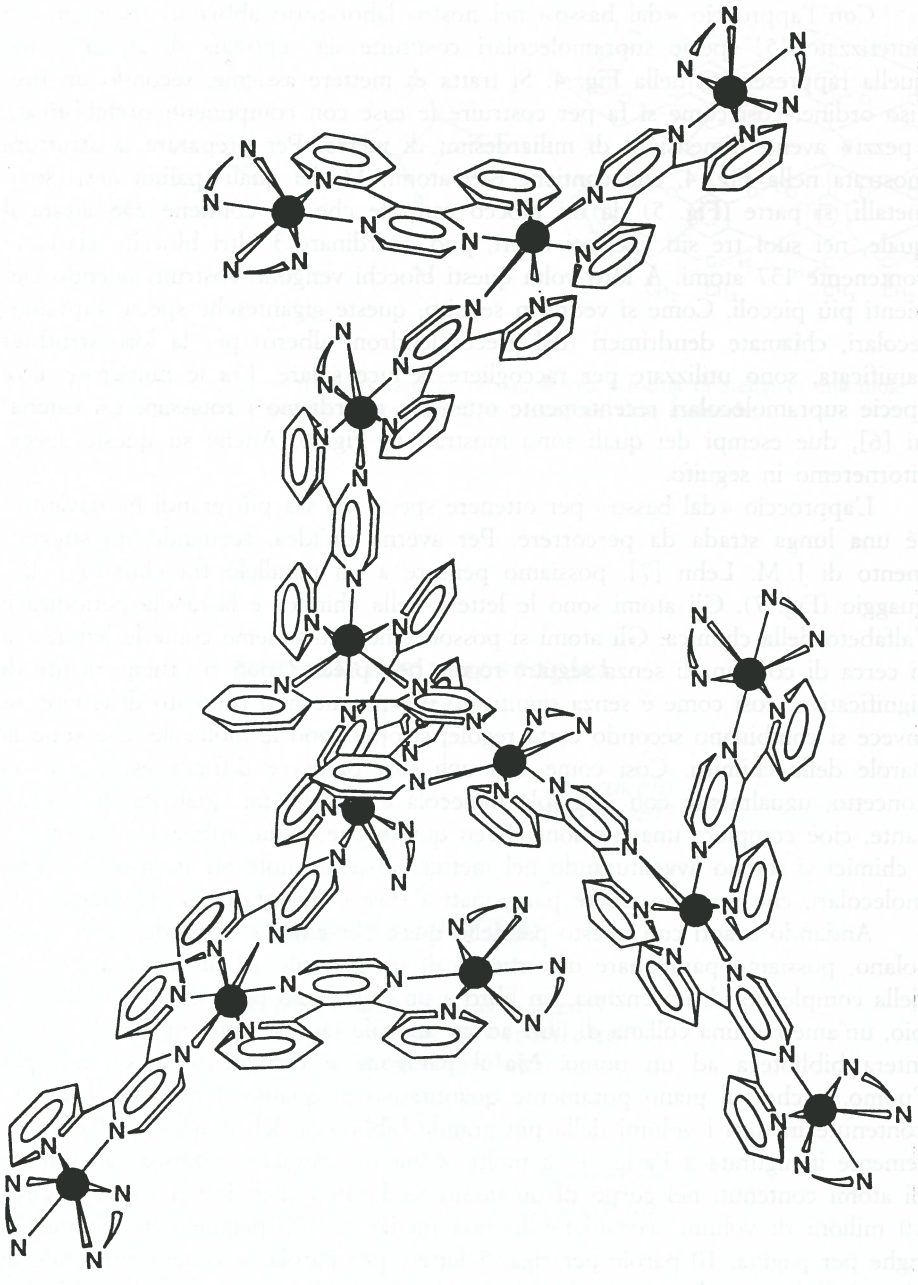

Fig. 4 - Una specie supramolecolare costituita da tredici complessi metallici uniti fra loro [5]. La specie contiene in totale 649 atomi. I tredici atomi metallici sono indicati dai cerchietti neri. Ogni N-N indica una molecola di 2,2′-dipiridina. Gli atomi di carbonio e idrogeno degli anelli aromatici non sono mostrati per ragioni di chiarezza.

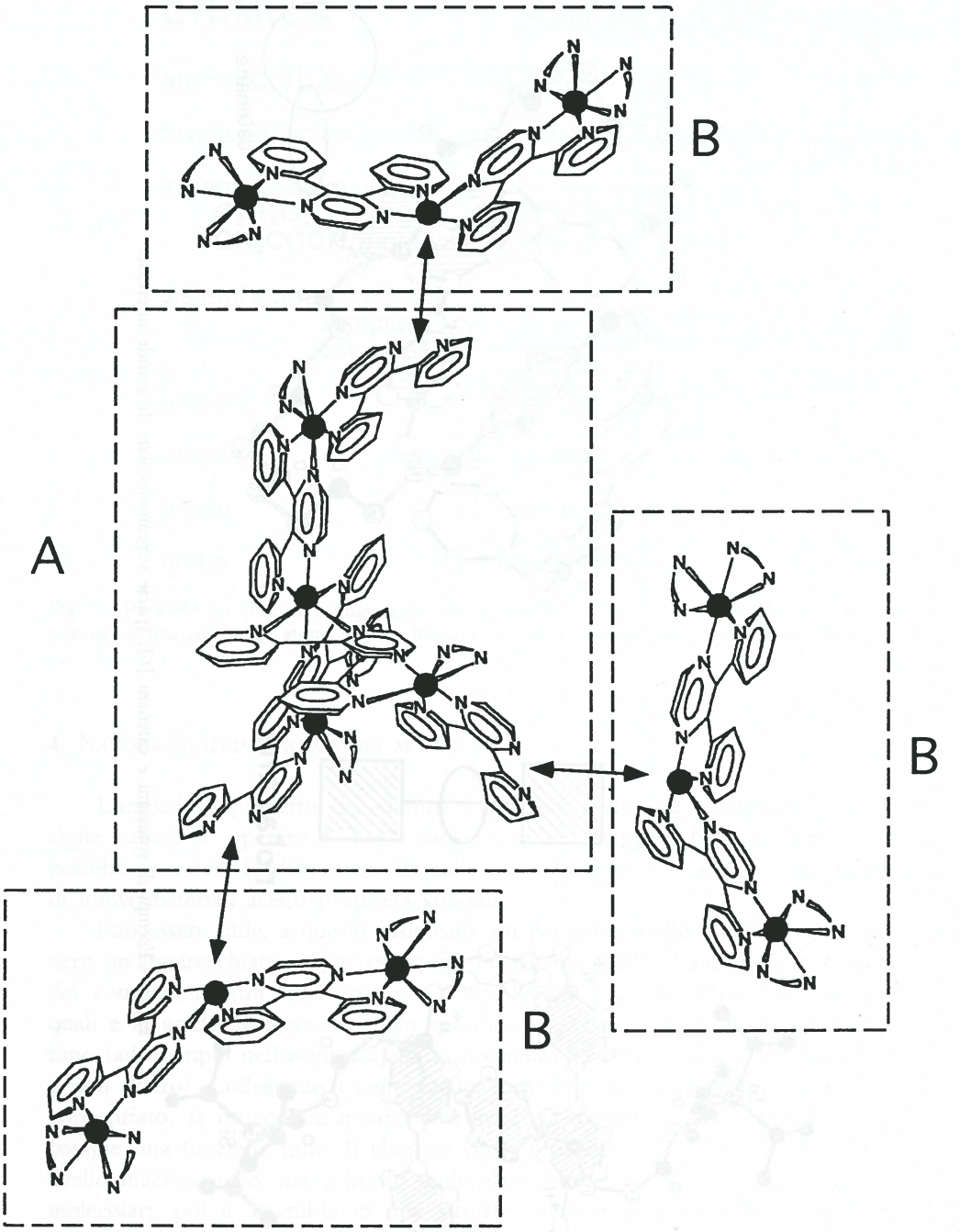

Fig. 5 - Blocchi pre-sintetizzati attraverso i quali si arriva alla sintesi del composto costituito da 649 atomi mostrato nella Fig. 4. Le doppie frecce indicano i metalli e i leganti fra i quali avviene la coordinazione [5].

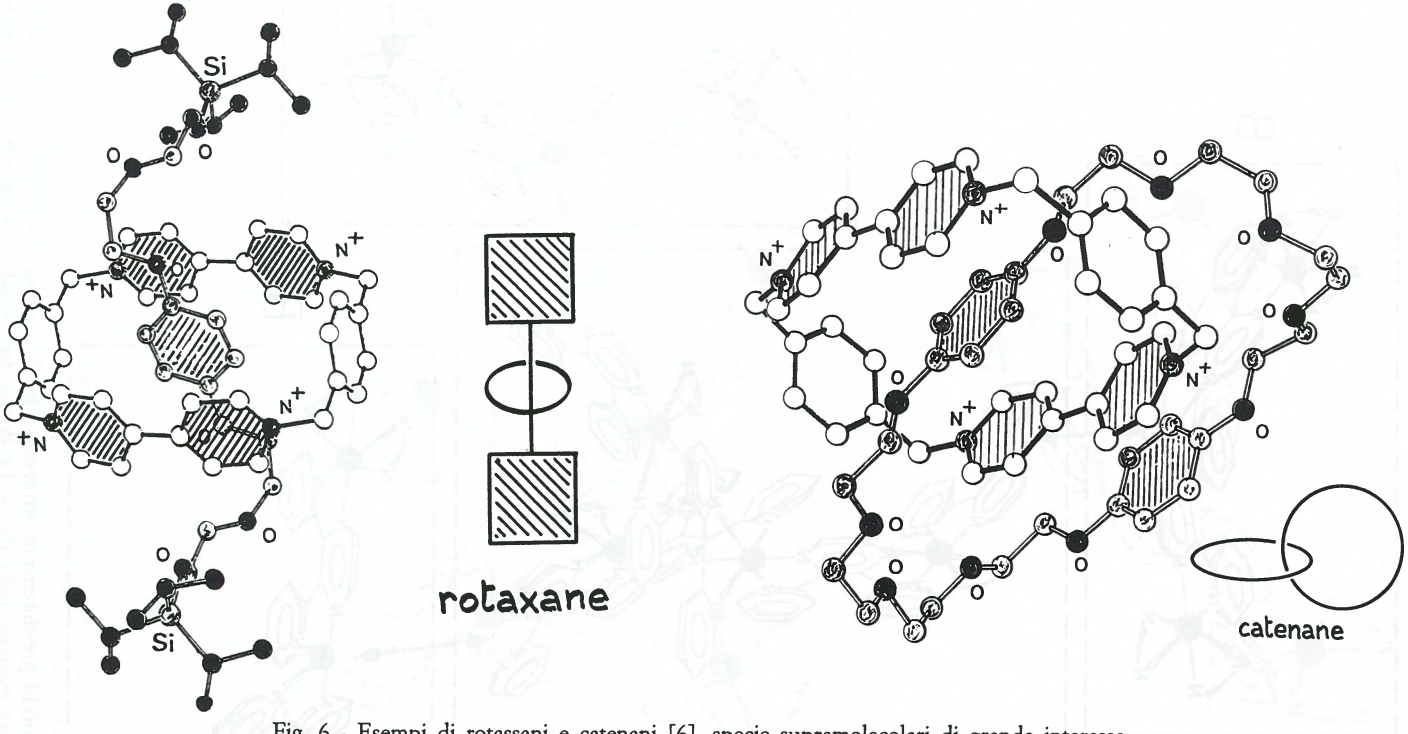

Fig. 6 - Esempi di rotassani e catenani [6], specie supramolecolari di grande interesse.

CHIMICA	LINGUAGGIO
atomi (**C, H, O, ..**)	lettere (**a, b, c, ..**)
tavola periodica	alfabeto
insieme di atomi	insieme di lettere
$C_2H_4O_2$	**abc$_2$ei$_2$lt$_2$**
CH_3COOH *molecola*	**bicicletta** *parola*
sistemi supramolecolari	
semplici	frasi
complessi	paragrafi
enzima	articolo
ameba	libro
pesce	collana di libri
uomo	bilbioteca

Fig. 7 - Parallelo fra chimica e linguaggio: da un numero discreto di semplici elementi (le lettere per il linguaggio, gli atomi per la chimica) ad incredibili complessità di composizioni.

4. Nanoingegneria (ingegneria molecolare)

L'ambizioso progetto dei chimici è costruire congegni, dispositivi, e macchine capaci di operare a livello molecolare per svolgere funzioni utili, quali potrebbero essere la distruzione di molecole inquinanti o la sintesi «dal basso» di nuovi materiali aventi proprietà speciali.

Può essere utile, a questo proposito, un paragone molto semplice. Per ottenere un'apparecchiatura (per esempio, un asciugacapelli), l'ingegnere costruisce dei componenti (un interruttore, un ventilatore, una resistenza) ciascuno dei quali è in grado svolgere un ruolo specifico, e poi li assembla in modo opportuno (ad esempio nell'asciugacapelli la resistenza va messa davanti al ventilatore, e non dietro). Collegando i componenti con fili metallici secondo uno schema appropriato, si ottiene un'apparecchiatura che, alimentata da energia elettrica, compie una funzione utile. Il chimico vuole procedere allo stesso modo, non a livello macroscopico, ma a livello molecolare. Costruisce dapprima componenti molecolari, poi li assembla in una struttura supramolecolare. Ciascun componente è ideato in modo da poter compiere un'azione specifica, e il sistema supramolecolare è assemblato in modo che l'insieme coordinato delle azioni dei

componenti possa dar luogo ad una funzione utile. I congegni a base molecolare (*molecular devices*) operano facendo muovere elettroni, atomi, o intere molecole. Come i congegni del mondo macroscopico, anche i congegni molecolari hanno bisogno di energia per funzionare. La forma di energia più adatta, più comoda e più flessible per far funzionare i congegni molecolari è la luce. I congegni molecolari che funzionano utilizzando l'energia della luce si chiamano fotochimici. Il primo passo per costruire questi congegni è scegliere molecole che abbiano opportune caratteristiche, per poi assemblarle in vari modi, ad esempio legandole una all'altra, o incastrandole una nell'altra, o incatenandole una con l'altra. Si tratta cioè di ideare e costruire sistemi supramolecolari opportunamente organizzati che, in seguito all'assorbimento di luce, possano svolgere funzioni utili. Prima di descrivere qualcuno di questi sistemi, è forse opportuno ricordare cos'è la fotochimica.

5. La fotochimica

La fotochimica è la branca della scienza che studia l'interazione fra luce e materia. La storia della interazione fra luce e materia è la storia stessa del mondo. Da quando Dio disse «*Sia la luce*», la luce ha incominciato ad interagire con la materia e a forgiare il mondo. La fotochimica infatti, prima ancora di essere una branca della scienza moderna, è un importante fenomeno naturale che (i) ha contribuito in modo determinante all'origine e all'evoluzione della vita sulla terra, (ii) provvede direttamente od indirettamente al mantenimento degli organismi viventi (piante, animali, uomini) mediante il processo di fotosintesi che avviene nelle piante, (iii) sta alla base della formazione ed accumulo dei combustibili fossili (carbone, petrolio, metano) che ci servono per far funzionare le industrie e le macchine, (iv) permette di avere informazioni sul mondo che ci circonda (il meccanismo della visione è basato infatti su reazioni fotochimiche), (v) determina molti comportamenti ambientali (fototropismo, fotofobia), etc. Nelle mani dell'uomo la fotochimica è divenuta una scienza, che ha importanti implicazioni in molti campi: (i) riproduzione di immagini, (ii) controllo dei processi di fotodegradazione dei coloranti, delle vernici, delle materie plastiche, (iii) sintesi di prodotti chimici speciali, (iv) conversione dell'energia solare in energia chimica od elettrica, (v) costruzione e uso di laser, di materiali fotocromici, di display luminescenti, etc.

6. Giacomo Ciamician: un pioniere della fotochimica

La fotochimica è un fenomeno naturale vecchio quanto il mondo, ma come scienza è molto giovane. È sufficente andare indietro nel tempo di meno di un

secolo per trovare i primi pionieri della fotochimica. Fra questi, un posto di tutto rilievo è occupato da Giacomo Ciamician, membro dell'Accademia dei XL dal 1898, professore di Chimica all'Università di Bologna dal 1889 al 1921 [8]. Università che poi l'ha onorato dando il Suo nome al Dipartimento di Chimica a cui oggi io stesso appartengo.

Per eseguire esperimenti di fotochimica è ovviamente necessaria una sorgente di luce. Ai tempi di Ciamician non c'erano i laser e neppure le lampade allo xenon o al mercurio, e la luce delle prime lampade al tungsteno era troppo debole e troppo «rossa» per essere efficace per scopi fotochimici. In definitiva, l'unica sorgente di luce disponibile per provocare reazioni fotochimiche era il sole. Questo è il motivo per cui il laboratorio di Giacomo Ciamician era collocato sulle terrazze dell'edificio, come documentato dalla storica fotografia mostrata in Fig. 8. A quei tempi la possibilità di eseguire ricerche nel campo della fotochimica era dunque strettamente dipendente dalle condizioni atmosferiche. Questa, naturalmente, non era una condizione ottimale per pianificare gli esperimenti e per ottenere risultati riproducibili. Tutto ciò appare chiaramente dal lavoro di Ciamician e anche di altri studiosi dell'epoca. Il francese G. Lemoine [9], ad esempio, si lamentava del clima di Parigi («*J'ai dû ainsi me contenter de la lumière solaire; comme sous le climat de Paris le belles journées sont très rares, ces recherches on été très laborieues et très longues*»), registrava coscienziosamente le condizioni del tempo durante le sue ricerche (Fig. 9), e verso la fine della sua carriera andò a compiere esperimenti sulle Alpi Svizzere per avere una luce più efficace.

Fra le opere di Giacomo Ciamician vale la pena di ricordare almeno quella intitolata «*The Photochemistry of the Future*», pubblicata sull'autorevole rivista Science [10], nella quale è riportato il testo di una conferenza presentata all'VIII International Congress of Applied Chemistry (Washington and New York, 4-13 settembre 1912). Oltre a presentare molte brillanti idee sulle possibili applicazioni della fotochimica, in quel lavoro Ciamician si occupava estesamente di un problema ancor oggi di grande attualità: la conversione dell'energia solare, su cui tornerò più avanti.

Ciamician fu il primo scienziato a rendersi conto che la differenza fra la sintesi chimica «naturale» che avviene nelle piante e quella «artificiale» fatta dai chimici in laboratorio utilizzando il calore è attribuibile alla capacità che hanno le piante di usare la luce, che è una forma di energia più efficace e più «nobile» del calore. Decise allora di compiere ricerche sistematiche per riprodurre le reazioni fotochimiche naturali «in vitro». Queste idee ebbero un forte impatto sulla comunità chimica internazionale e stimolarono molte ricerche, specialmente nel campo delle fotochimica organica [8]. Praticamente nello stesso periodo, eminenti scienziati come Einstein e Planck elaboravano il modello quantistico della luce e dell'interazione fra luce e materia. Pochi anni più tardi la fotochimica poteva così emergere dall'empirismo e incominciare a rispondere alla domanda «come è avvenuto?» alla quale Ciamician non era riuscito a dare risposta.

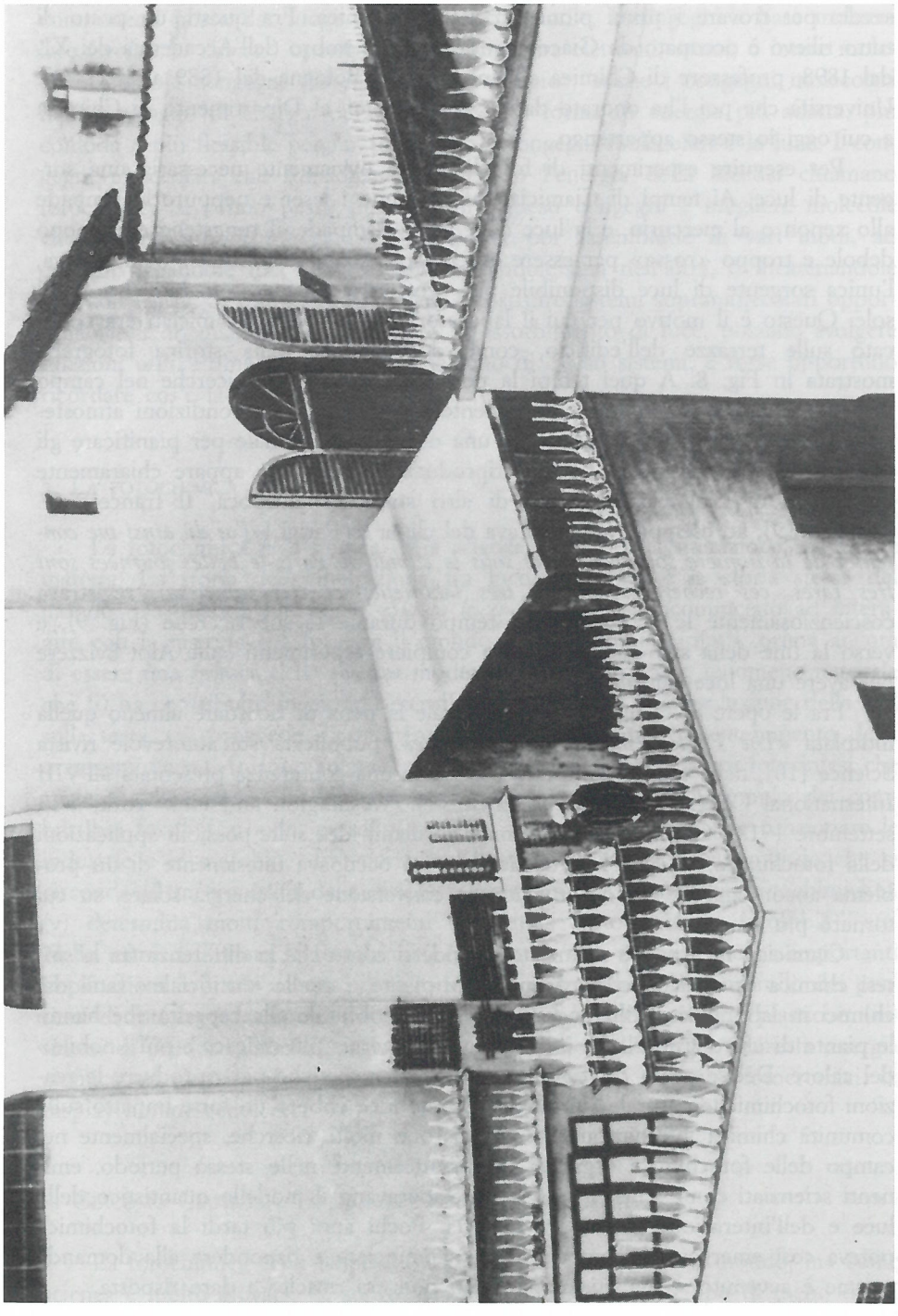

Fig. 8 - Il «laboratorio» di Giacomo Ciamician: decine di recipienti esposti al sole sui tetti dell'edificio.

Résultats des expériences pour les tubes circulaires avec la lumière blanche. — Elles ont été faites principalement en mesurant le gaz dégagé avec des tubes de 14^{mm} placés verticalement.

	Mélanges de liquides actifs. Normaux.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{3}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	Dates des expériences. — ε = rapport des axes de l'ellipse déterminée par les rayons du Soleil qui traversent le tube vertical (d'après la mesure des ombres).	ε.
Expériences : rapports entre les fractions de décomposition $\left(\frac{y}{p}\right)$ pour un même temps dans des tubes circulaires de 14^{mm} de diamètre, placés verticalement.						
Déterminations d'après la mesure du gaz dégagé.....	1	»	2,16	4,46	23 sept. 1883, de 11^h02 à 11^h26 : très beau temps.	1,3
	1	1,63?	»	»	27 mai 1884, de 10^h54 à 11^h52 : ciel magnifique.	2,1
	1	1,44?	»	»	6 août 1884, de 2^h55 à 3^h44 : très beau temps.	1,3
	1	1,67?	»	»	8 août 1884, de 3^h22 à 4^h : beau temps.	1,25
	1	1,65	»	»	22 octobre 1884, de 11^h25 à 12^h30 : beau temps.	1,2
	1	1,47	»	»	23 octobre 1884, de 10^h20 à 10^h55 : très beau temps.	1,1
	1	1,56	»	»	24 octobre 1884, de 11^h45 à 12^h38 : très beau temps.	1,1
	1	1,67	»	»	25 octobre 1884, de 1^h15 à 2^h23 : très beau temps.	1,1
	1	1,66	»	»	4 juin 1885, de 3^h35 à 4^h30 : beau ciel.	1,2
	1	1,77	»	»	11 juin 1885, de 2^h07 à 3^h17 : ciel magnifique.	1,55
	1	1,54	»	»	24 juin 1885, de 2^h43 à 3^h08 : ciel magnifique.	1,5
	1	1,60	»	»	25 juin 1885, de 2^h25 à 3^h16.	1,5
	1	»	2,32	»	24 juin 1886, de 3^h42 à 4^h26 : soleil assez pur.	1,25
	1	»	1,96	»	21 août 1886, de 1^h44 à 2^h16 : soleil assez pur.	1,4
	1	»	1,90	»	21 août 1886, de 4^h25 à 5^h.	1,1
	1	»	2,04	»	28 août 1886, de 12^h16 à 12^h58 : beau temps.	1,5
	1	»	2,01	»	5 août 1887, de 11^h55 à 12^h51.	1,8

Fig. 9 - Riproduzione della tabella riportante i risultati ottenuti dal fotochimico francese G. Lemoine nell'irradiazione dell'ossalato ferrico con luce solare [9].

7. Fotochimica: una nuova dimensione della chimica

Il concetto fondamentale introdotto nella fotochimica dalla fisica moderna era (ed è) il seguente: l'assorbimento della luce corrisponde alla «cattura» di un fotone (hν) da parte di una molecola che si trova nel suo stato elettronico fondamentale e causa così la formazione di stati elettronici eccitati (Fig. 10). Mentre le reazioni normali (termiche) si originano dallo stato elettronico fondamentale, le reazioni fotochimiche si originano dagli stati elettronici eccitati. *La fotochimica si può in effetti definire come quella branca della scienza che si occupa dei processi che si originano dagli stati elettronici eccitati* [11]. Oggi è ben chiaro il concetto che ogni stato elettronico eccitato ha sue proprie caratteristiche chimico-fisiche, e pertanto va considerato come una nuova specie chimica rispetto allo stato fondamentale da cui deriva (Tabella 1). *La fotochimica può così essere vista come una nuova dimensione della chimica.*

Come schematicamente indicato nella Fig. 11, uno stato elettronico eccitato può dare luogo a una grande varietà di processi, fra loro in competizione, tutti di grande importanza teorica e applicativa. A seconda del tipo di molecola, del tipo di stato eccitato e delle condizioni sperimentali, potrà prevalere l'uno o l'altro di questi processi.

Va anche sottolineato che gli stati elettronici eccitati sono specie a vita molto breve, usualmente dell'ordine dei microsecondi (10^{-6} s), nanosecondi (10^{-9} s) o picosecondi (10^{-12} s). Pertanto l'osservazione diretta degli stati eccitati richiede

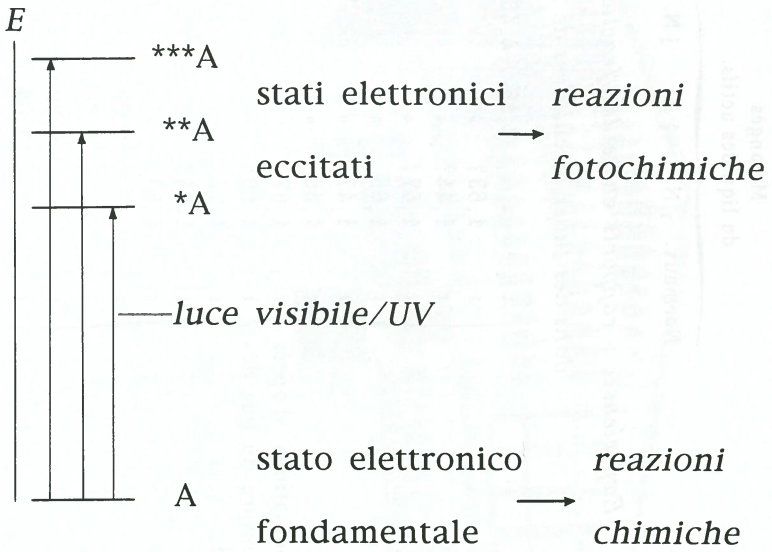

Fig. 10 - La chimica ordinaria è la chimica dello stato elettronico fondamentale. La fotochimica è la chimica degli stati elettronici eccitati.

TABELLA 1 - *Confronto fra alcune proprietà dello stato fondamentale e di uno stato eccitato per molecole di vario tipo.*

	stato fondamentale	stato eccitato
acido cianidrico (HCN)		
distanza H-C	1.06 Å	1.14 Å
distanza C-N	1.16 Å	1.30 Å
angolo di legame	108°	125°
formaldeide (H_2CO)		
struttura	planare	piramidale
magnetismo	diamagnetica	paramagnetica
momento dipolare	2.3 D	1.3 D
distanza C-O	1.22 Å	1.31Å
fenolo (C_6H_5OH)		
proprietà acide (pK_a)	10	4
$Ru(bpy)_3^{2+}$ [a]		
potenziale di riduzione	–1.28 V	+ 0.84 V

[a] bpy = 2,2′ - dipiridina

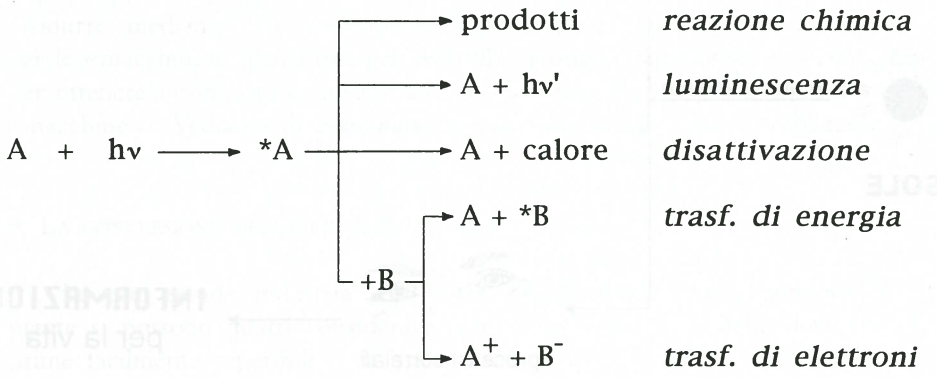

Fig. 11 - Gli stati elettronici eccitati creati dall'assorbimento di luce sono specie a vita breve. La loro disattivazione può avvenire attraverso diversi processi in competizione fra loro, i più importanti dei quali sono schematizzati nella figura.

l'uso di tecniche estremamente veloci, basate sull'impiego di laser come sorgenti di impulsi di luce estremamente brevi. In genere le proprietà che più si prestano per identificare gli stati eccitati e per seguire le loro reazioni sono quelle rivelabili con tecniche spettroscopiche (spettri di assorbimento nelle regioni UV, visibile ed IR, spettri Raman di risonanza, spettri di emissione). Tutte queste tecniche richiedono l'uso di sofisticate apparecchiature elettroniche, che conferiscono ai moderni laboratori di fotochimica un aspetto del tutto diverso da quello del laboratorio di Ciamician mostrato in Fig. 8.

8. La luce: energia ed informazione

Ma vediamo un pò più in dettaglio il processo di interazione fra luce e materia. Ricordiamo anzitutto che la luce è fatta di fotoni: il fotone è allo stesso tempo un quanto di energia ed un elemento di informazione. Quindi l'interazione fra luce e materia può essere utilizzata per ottenere energia o per elaborare informazioni. Questo è esattamente quanto avviene in natura (Fig. 12), dove la luce solare viene utilizzata nel processo di fotosintesi per ottenere i prodotti

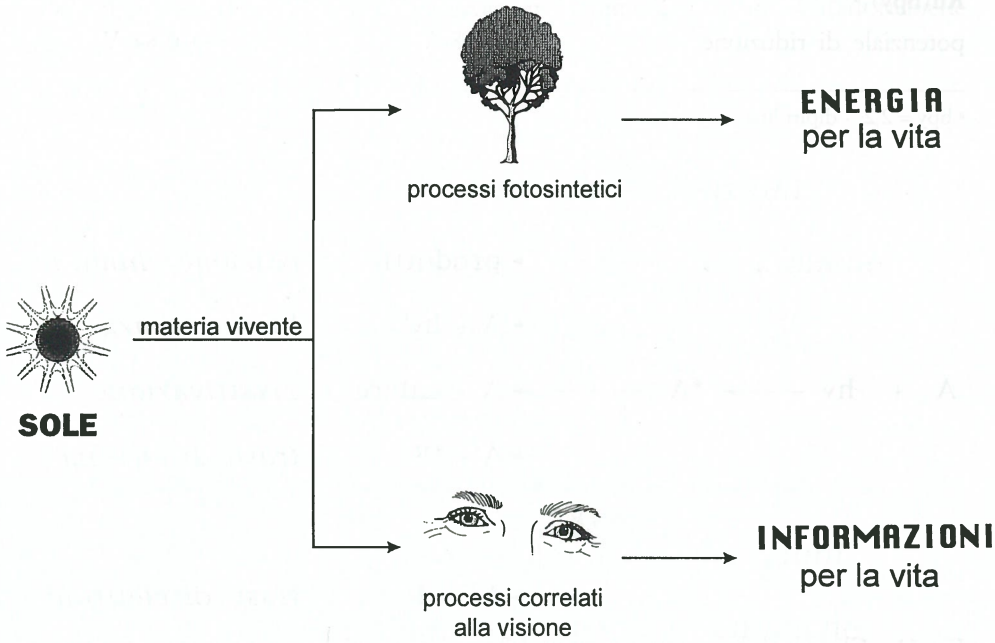

Fig. 12 - La luce è utilizzata dagli organismi viventi come fonte di energia e come elemento di informazione.

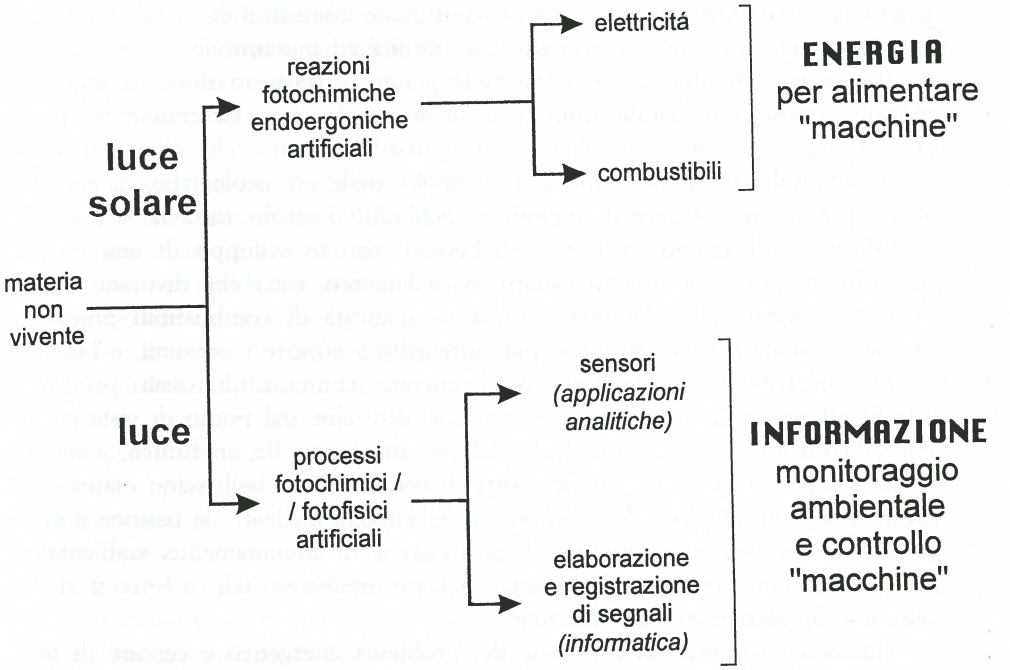

Fig. 13 - Obiettivi della fotochimica artificiale sono la conversione dell'energia solare in forme di energia più utili all'uomo e l'utilizzo di segnali luminosi per scopi analitici od informatici.

dell'agricoltura (cioè energia per la vita), e nei processi collegati alla visione per ottenere informazioni sul mondo che ci circonda. Con processi fotochimici artificiali, cioè con materia non vivente, gli scienziati si propongono di utilizzare il duplice aspetto energetico ed informatico della luce (Fig. 13): da un lato per produrre, mediante la luce solare, energia elettrica o combustibili (cioè energia per le «macchine»); dall'altro, per costruire sensori o elaboratori di segnali (cioè per ottenere informazioni sull'ambiente o elaborare segnali per il controllo delle «macchine»). Vediamo di esaminare in qualche dettaglio questi problemi.

9. La conversione della energia solare

La più grande industria sulla terra è, paradossalmente, l'agricoltura. Le piante si possono infatti considerare come «fabbriche» chimiche dove materie prime facilmente reperibili e di basso costo (acqua e anidride carbonica) sono trasformate in prodotti ad alto contenuto energetico e di grande pregio (zuccheri, amidi, ecc.) che direttamente, o dopo la loro trasformazione in combustibili fossili, forniscono all'uomo cibo ed energia. L'agricoltura, quindi, è una

«industria» del tutto speciale: anziché consumare combustibili, li produce utilizzando la luce del sole, fonte energetica gratuita ed inesauribile.

Il processo chimico che effettua nelle piante la trasformazione di acqua e anidride carbonica in combustibili (e ossigeno) è chiamato *fotosintesi*: un processo che opera in natura da almeno due miliardi di anni e che oltre a mantenere la vita sulla terra ha permesso l'accumulo, nelle ere geologiche, di enormi riserve di petrolio, gas naturale e carbone. Nell'ultimo secolo, tuttavia, si è avuto un radicale cambiamento nella vita dell'uomo, con lo sviluppo di una civiltà basata su strutture (industrie, trasporti, riscaldamento, ecc.) che divorano energia a ritmo vertiginoso. Di conseguenza, la quantità di combustibili prodotta oggi giorno dalla fotosintesi non è più sufficiente a coprire i consumi, e l'uomo ricorre allo sfruttamento delle riserve di energia (combustibili fossili) prodotte dalla fotosintesi nelle ere passate. Si puo così dire che, dal punto di vista energetico, la nostra civiltà è dipendente dal passato e non ha un futuro, a meno che non si provveda, prima che le scorte di combustibili fossili siano esaurite, a trovare soluzioni adeguate. Un uso esteso dell'energia nucleare da fissione non è realizzabile per ben note ragioni di sicurezza e di inquinamento ambientale, mentre le speranze basate sulla fusione nucleare rimangono tali (o forse si affievoliscono) al passare di ogni decennio [12].

Un logico tentativo di soluzione del problema energetico è cercare di utilizzare in modo più efficiente l'enorme quantità di energia luminosa che viene dal sole. La quantità di energia solare che arriva sulla terra è infatti diecimila volte maggiore di quella attualmente necessaria all'intera popolazione del mondo. La quantità di energia solare che cade sulle sole strade degli Stati Uniti è più del doppio del consumo mondiale di petrolio e carbone. Oltre che estremamente abbondante, l'energia solare è anche gratuita, inesauribile, ben distribuita e non inquinante.

Migliorare ed estendere l'agricoltura è certamente utile, ma non può che rappresentare una soluzione molto parziale: l'agricoltura, infatti, è efficiente solo dove c'è terra buona e clima adatto, e necessita inoltre di fertilizzanti e di molto lavoro manuale o meccanico. Per utilizzare appieno l'energia solare bisogna quindi trovare altre soluzioni.

La vita di ogni giorno ci dimostra che l'energia è maggiormente utile all'uomo quando si presenta in forma concentrata, immagazzinabile e trasportabile. L'energia solare, per contro, è una forma di energia a bassa densità, non trasportabile, non immagazzinabile, intermittente. Per utilizzarla è quindi necessario convertirla in altre forme di energia.

I quattro metodi fondamentali per convertire l'energia solare sono i seguenti: 1) conversione in *calore a bassa temperatura*: si può compiere molto facilmente, ad esempio scaldando con i raggi solari un liquido contenuto in un recipiente; 2) conversione in *calore ad alta temperatura*: richiede la concentrazione dei raggi solari, mediante un campo di specchi, su una caldaia dove un

liquido viene portato all'ebollizione; 3) conversione in *energia elettrica*, mediante le cosiddette celle solari, attualmente usate per applicazioni in luoghi isolati o che necessitano di piccole quantità di energia; 4) conversione in *energia chimica (combustibili)*, mediante reazioni fotochimiche come accade nel processo fotosintetico naturale.

Tutti questi metodi possono essere utili, ma è interessante sottolinearne alcune diverse caratteristiche. Il calore a bassa temperatura non è una forma concentrata di energia e non può essere né immagazzinato né trasportato. Può essere utile per scaldare acqua ad uso domestico e per poco altro. Il calore ad alta temperatura è una forma di energia concentrata più utile della precedente in quanto si può convertire facilmente in energia meccanica; però non può essere né immagazzinato né trasportato. L'energia elettrica è una forma di energia ad alto pregio, concentrata e trasportabile, ma non immagazzinabile. L'energia chimica (combustibili) è la forma più utile di energia: molto concentrata, facilmente trasportabile e facilmente immagazzinabile. Il metodo della conversione fotochimica è quindi, in linea di principio, quello più interessante per utilizzare l'energia solare. Come abbiamo visto è proprio questo metodo che la natura ha scelto nell'evoluzione per sostenere la vita. Ma abbiamo anche visto che il processo fotochimico naturale, la fotosintesi, non è più sufficiente a soddisfare i bisogni energetici dell'umanità. Viene allora spontanea una domanda: è possibile inventare una *fotosintesi artificiale*, più efficente e più semplice della fotosintesi naturale, per produrre combustibili utilizzando l'energia solare? Molti scienziati pensano che a questa domanda sia ormai possibile dare una risposta affermativa.

9.1. *La fotosintesi*

Uno dei primi a porsi il problema della conversione dell'energia solare mediante sistemi fotochimici artificiali è stato Giacomo Ciamician. Ciamician aveva ben chiaro che per prima cosa bisognava capire come funziona il processo di fotosintensi nelle piante, poi cercare di imitarne i principi. È importante il concetto che aveva in mente Ciamician: imitarne i *principi*, non i dettagli e neppure il risultato finale perché il processo fotosintetico naturale è estremamente complesso e praticamente inimitabile. Esso produce «oggetti» (ad esempio, mele) che non solo hanno un alto contenuto energetico, ma sono anche gustosi, profumati, colorati, e belli. Il compito della fotosintesi artificiale non è quello di fare mele artificiali, ma quello di produrre energia elettrica, o combustibili quali l'idrogeno, che non è né colorato, né profumato, né gustoso e neppure bello come le mele, ma che è certamente migliore delle mele per far andare una macchina.

Per capire come realmente avviene il processo fotosintetico naturale, bisogna scendere giù nel piccolo, come in una «zoomata», dall'albero (dimensioni dell'ordine del metro) alle foglie (10 cm x 0.3 mm), alle cellule (50 μm), ai cloro-

plasti 5 μm), ai grani (200 nm), alle membrane tilacoidi (2 nm), fino a trovare dei congegni di dimensione nanometrica cosituiti da un numero discreto di componenti molecolari assemblati in modo opportuno. È in questi congegni che è nascosto il «segreto ben custodito delle piante» di cui parlava Ciamician, segreto che gli scienziati hanno ormai svelato. Oggi si sa che il processo di fotosintesi è basato essenzialmente su tre «funzioni»: 1) la luce viene assorbita da un sistema organizzato di molecole che assorbendo luce passano ad uno stato elettronico eccitato; 2) l'energia viene poi trasferita all'interno del sistema molecolare organizzato e convogliata, come se si trattasse di una «antenna» (Fig. 14), su un sito specifico, detto «centro di reazione»; 3) in questo sito l'energia viene utilizzata, in tempi estremamente brevi (dell'ordine del picosecondo) per separare cariche di segno opposto, un «più» da una parte, un «meno» dall'altra [13] (Fig. 15). Ottenuto questo risultato, le piante vanno poi avanti con una serie incredibilmente complessa di processi che portano alle mele e agli altri prodotti dell'agricoltura. Ma se si riesce a compiere questa separazione del «più» dal «meno», ci sono strade relativamente semplici per produrre energia elettrica e combustibili.

Nell'ormai lontano 1936 lo scienziato tedesco Plotnikow sosteneva che «la

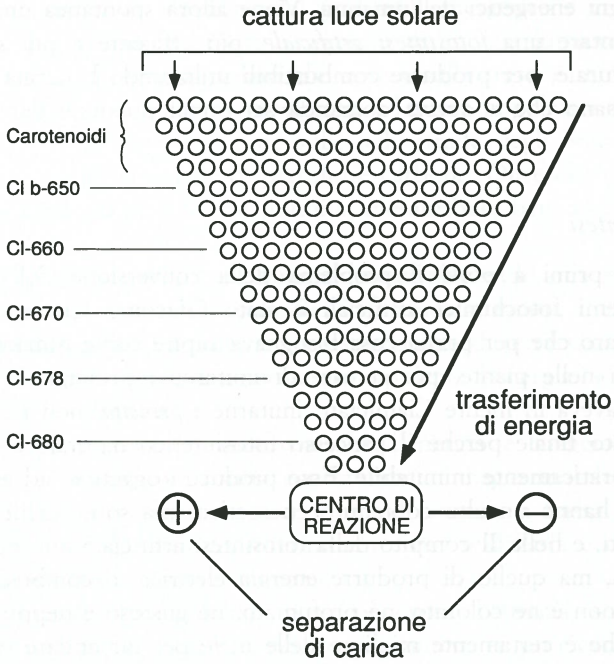

Fig. 14 - Rappresentazione schematica del dispositivo molecolare chiamato «antenna» che nel processo fotosintetico svolge la funzione di catturare l'energia solare e trasmettere la risultante energia elettronica al centro di reazione.

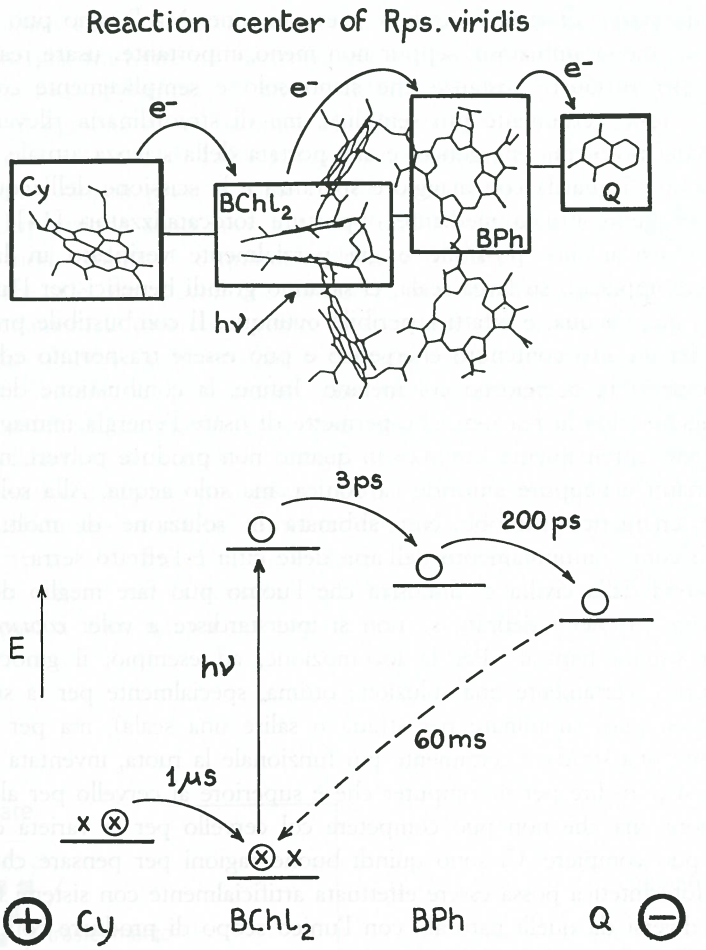

Fig. 15 - Rappresentazione della struttura (determinata con analisi ai raggi-X) del centro di reazione della fotosintesi batterica [13].

miglior fabbrica fotochimica è l'albero» e che «ogni imitazione della natura è necessariamente imperfetta». Oggi possiamo dire che queste affermazioni sono allo stesso tempo vere e false. Vere perché non è possibile imitare la natura e fare un albero (oppure una foglia o un cloroplasto) artificiale. Le «macchine biologiche» sono, infatti, sistemi molecolari organizzati in modo così complesso da rendere praticamente impossibile un processo artificiale che le imiti. Bisogna anche notare che il compito primario delle piante non è quello di produrre energia per «altri», ma quello di vivere e di riprodursi. A tale scopo le piante sintetizzano anche molecole estremamente complicate (vitamine, proteine, enzimi, ecc.). Pretendere di costruire un albero artificiale sarebbe certamente una pazzia,

e da questo punto di vista Plotnikow aveva ragione. Ma l'uomo può prefiggersi un obiettivo meno ambizioso, seppur non meno importante: usare reazioni fotochimiche per produrre sostanze che siano solo e semplicemente *combustibili*. Questa impresa, certamente più semplice, ma di straordinaria rilevanza per la soluzione del problema energetico, è alla portata della scienza attuale. Una delle reazioni a cui si guarda con maggiore speranza è la scissione dell'acqua in idrogeno ed ossigeno attuata mediante opportuni fotocatalizzatori [14]. Se questo processo, teoricamente possibile e già parzialmente verificato in laboratorio, potrà essere applicato su larga scala, ci saranno grandi benefici per l'umanità. La materia prima, l'acqua, è infatti reperibile ovunque. Il combustibile prodotto, l'idrogeno, ha un alto contenuto energetico e può essere trasportato ed immagazzinato, come si fa oggigiorno col metano. Infine, la combustione dell'idrogeno con l'ossigeno, cioè la reazione che permette di usare l'energia immagazzinata, è una reazione estremamente «pulita» in quanto non produce polveri, né fumi, né gas inquinanti e neppure anidride carbonica, ma solo acqua. Alla soluzione del problema energetico sarebbe così abbinata la soluzione di molti problemi ambientali come l'inquinamento dell'aria delle città e l'effetto serra.

La storia della civiltà ci dimostra che l'uomo può fare meglio della natura per risolvere problemi definiti, se non si interstardisce a voler *copiare* i troppo complessi sistemi naturali. Per la locomozione, ad esempio, il ginocchio usato dalla natura è certamente una soluzione ottima, specialmente per la sua estrema flessibilità (si può camminare per strada o salire una scala), ma per percorrere velocemente una strada è certamente più funzionale la ruota, inventata dall'uomo. Lo stesso si può dire per il computer che è superiore al cervello per alcune, limitate funzioni, ma che non può competere col cervello per la varietà di funzioni che esso può compiere. Ci sono quindi buone ragioni per pensare che anche la funzione fotosintetica possa essere effettuata artificialmente con sistemi fotochimici del tutto diversi da quelli naturali, con l'unico scopo di produrre combustibili.

9.2. *Verso una fotosintesi artificiale*

Lo studio del processo fotosintetico naturale ha fatto capire che un sistema fotochimico, per funzionare, deve essere costituito da molecole che hanno proprietà particolari e che vanno assemblate in modo appropriato. La chiave di tutto è infatti, come appare dalle Figure 14 e 15, una perfetta organizzazione del sistema nelle dimensioni dello *spazio* (le distanze fra molecola e molecola sono un fattore determinante), del *tempo* (alcune reazioni devono essere molto più veloci di altre e devono avvenire in tempi estremamente brevi, dell'ordine del picosecondo), e della *energia* (ogni stadio del processo può avvenire solo se viene utilizzata una parte dell'energia fornita dai fotoni).

Carpiti questi segreti al processo fotosintetico naturale, gli scienziati sono al lavoro per creare sistemi fotosintetici artificiali. Il metodo consiste nel sintetizzare

molecole capaci ciascuna di compiere una funzione specifica (assorbire la luce; trasferire energia; trasferire un elettrone; ecc.) e poi nel collegare queste molecole in una sequenza opportuna. Il lavoro degli scienziati si può schematicamente paragonare al «gioco» di un bambino che deve costruire una casa usando i pezzi contenuti in una scatola di LEGO. Oggi gli scienziati sanno quali caratteristiche devono avere i singoli pezzi e come questi pezzi debbono essere assemblati; ma i pezzi a disposizione sono ancora pochi, molto costosi, e non sempre si incastrano nel modo voluto. C'è quindi molto lavoro da fare, ma anche tanto entusiasmo perché si è consapevoli che da queste ricerche, così interessanti dal punto di vista fondamentale, potrebbe venire la soluzione del problema energetico.

Il primo obiettivo concreto che si propongono gli scienziati è la costruzione di congegni nanometrici per ottenere con luce solare una separazione di carica. Nella sua essenzialità, questo congegno deve essere costituito da un sistema antenna, collegato a un centro di reazione fatto di tre componenti (Fig. 16). Un simile dispositivo artificiale può essere usato come fotosensibilizzatore sia di elettrodi semiconduttori in sistemi fotoelettrochimici per convertire la luce solare in energia elettrica [15] (Fig. 17), sia in linea di principio (ma con molte maggiori difficoltà) in sistemi per la scissione fotochimica dell'acqua (Fig. 18) [16].

Il gruppo di fotochimica del Dipartimento di Chimica «G. Ciamician» del-

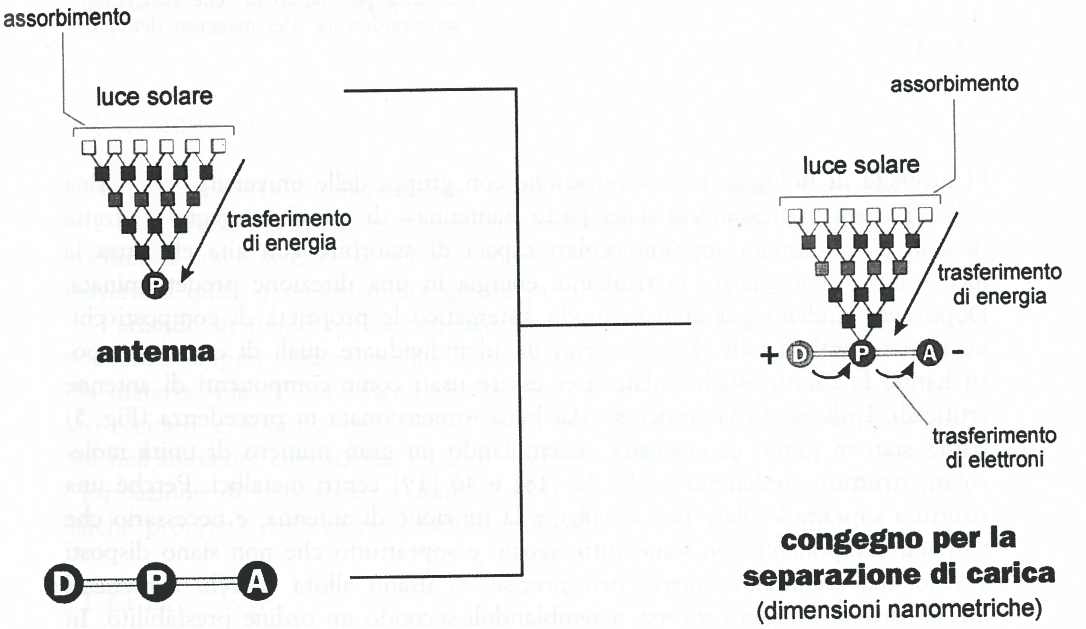

Fig. 16 - Rappresentazione schematica di un congegno molecolare artificiale per ottenere una separazione di carica ad opera della luce.

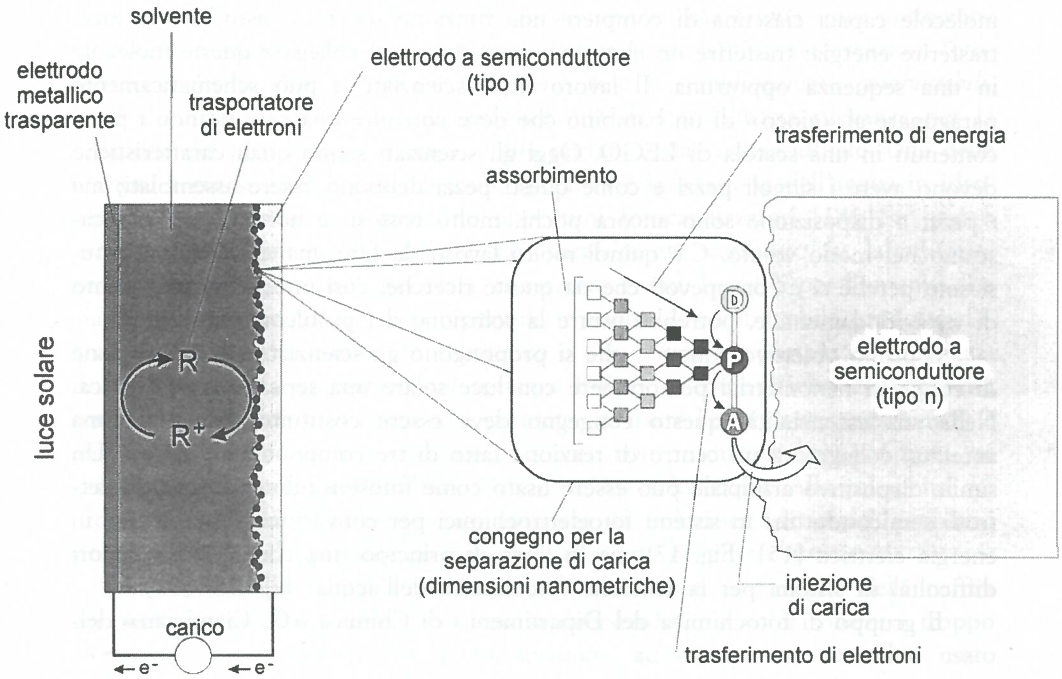

Fig. 17 - Conversione della energia solare in energia elettrica per mezzo di celle elettrochimiche basate sulla fotosensibilizzazione di un elettrodo semiconduttore. Per maggiori dettagli, si veda [15].

l'Università di Bologna, in collaborazione con gruppi delle università di Messina e di Pisa, sta interessandosi della parte «antenna» di questi congegni. Si tratta di sintetizzare sistemi supramolecolari capaci di assorbire con alta efficenza la luce solare e convogliare la risultante energia in una direzione predeterminata. Dopo aver studiato per anni in modo sistematico le proprietà di composti chimici contenenti metalli [17], si è riusciti ad individuare quali di questi composti hanno le caratteristiche adatte per essere usati come componenti di antenne artificiali. Utilizzando la strategia «dal basso» menzionata in precedenza (Fig. 5) siamo stati in grado di costruire, assemblando un gran numero di unità molecolari, strutture contenenti anche 22 [18] e 46 [19] centri metallici. Perché una struttura supramolecolare possa svolgere la funzione di antenna, è necessario che i singoli componenti non siano tutti uguali, e soprattutto che non siano disposti a caso, ma secondo sequenze ben precise. Si usano allora blocchi contenenti metalli diversi o leganti diversi, assemblandoli secondo un ordine prestabilito. In questo modo si può creare nel sistema un gradiente, così che l'energia viene convogliata in direzioni prestabilite [20].

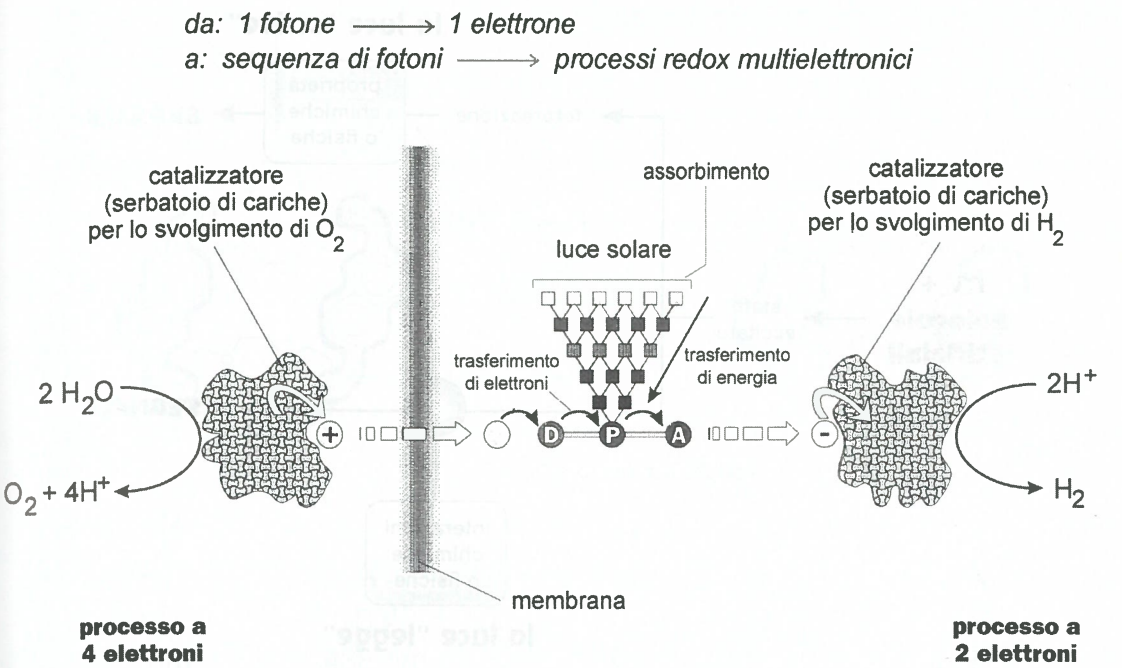

Fig. 18 - Schema della scissione dell'acqua in idrogeno e ossigeno mediante fotosensibilizzatori e catalizzatori; per maggiori dettagli si veda [16].

10. Fotochimica e informazione

Come accennato in precedenza, in natura la luce è usata non solo come fonte di energia, ma anche come mezzo per ottenere informazioni (Fig. 12). La fotochimica come scienza si occupa, allora, di chiarire quali sono i meccanismi attraverso i quali si può sfruttare questa proprietà della luce.

Parlando in modo molto generale, possiamo dire che attraverso i processi fotochimici si può *leggere* quello che sta succedendo nella materia o *scrivere* sulla materia (Fig. 19). Diciamo che la luce «legge» quando le proprietà dello stato eccitato, e quindi i suoi segnali, sono modificati da sostanze chimiche presenti nell'ambiente circostante. La luce «scrive» sulla materia quando, attraverso la formazione di uno stato eccitato, causa una reazione chimica che modifica qualche proprietà della materia (ad esempio, il colore).

10.1 *La luce «legge»*

Facciamo un semplice esempio. Se una soluzione contenente la molecola mostrata in Fig. 20 viene interrogata con un opportuno fascio di luce, la rispo-

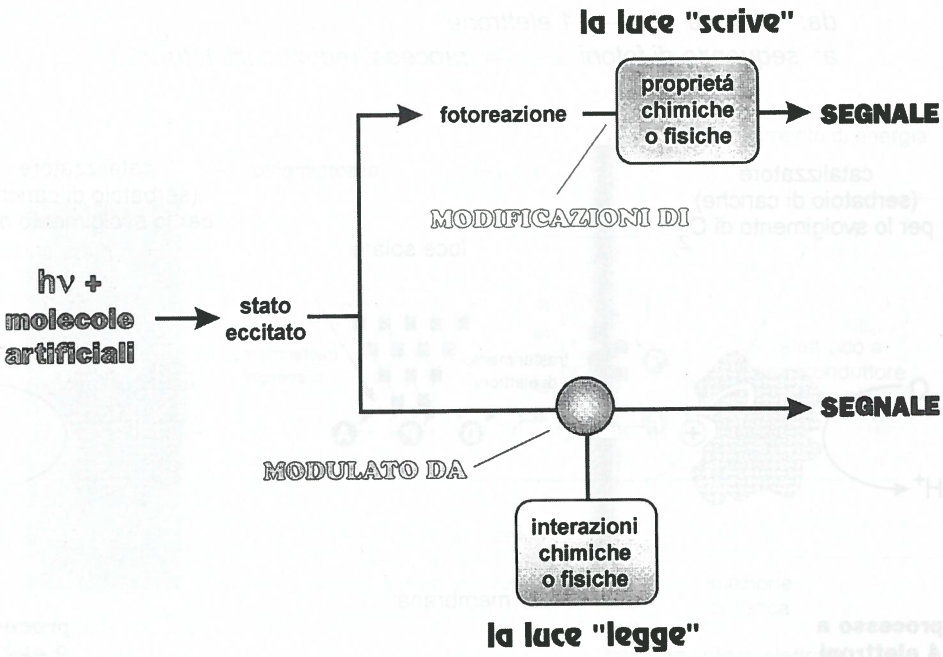

Fig. 19 - Mediante la luce si può «scrivere» sulla materia o «leggere» lo stato della materia [16].

sta che si ottiene con misure di fluorescenza è diversa a secondo che la soluzione contenga o non contenga un acido: emissione non strutturata con un massimo a 438 nm se nella soluzione non c'è un acido, emissione strutturata con un massimo a 345 nm se invece in soluzione è presente un acido [21]. Al giorno d'oggi c'è una grande varietà di sensori di questo tipo, specialmente per monitorare le concentrazioni di ioni di importanza biologica (ad esempio, il Ca^{2+} [22]).

Molto interessante è il fatto che, seguendo questi principi, si possono eseguire *operazioni logiche* [23, 24]. Consideriamo, ad esempio il sistema supramolecolare di Fig. 21, indicato schematicamente come M_1-P-M_2. Il sistema è creato in modo tale che P, in sé luminescente, perde questa sua caratteristica quando è collegato a M_1 e M_2; cioè M_1 e M_2, in seguito a reazioni di trasferimento elettronico, «spengono» la luminescenza di P. Se però l'interazione fra P e M_1 e M_2 viene annullata, introducendo appositamente adatte sostanze chimiche in grado di reagire sia con M_1 che con M_2, la luminescenza di P viene riattivata. Come mostrato nella Fig. 21, questo sistema si comporta quindi come una «porta» logica AND. Un sistema supramolecolare che presenta queste caratteristiche è mostrato nella Fig. 22 [24]: il ruolo di P è giocato da un derivato dell'antracene, quello di M_1 e M_2 da un gruppo aminico e da un etere corona, le cui reazioni di trasferimento elettronico a P (che provocano lo spegnimento delle luminescenza) sono impedite rispettivamente da un protone e uno ione sodio.

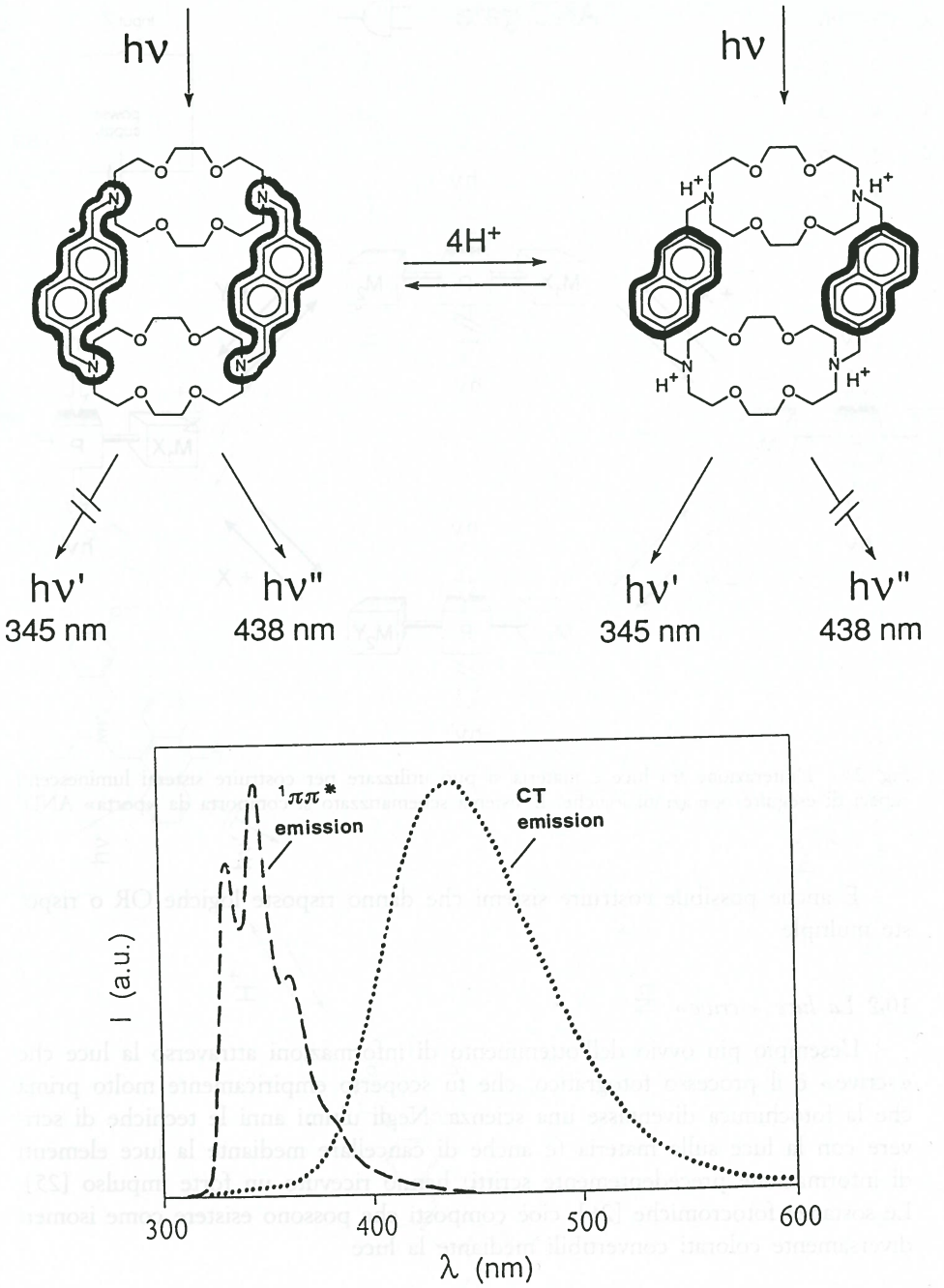

Fig. 20 - La luce «legge»: esempio di una molecola il cui segnale di fluorescenza viene modificato dalla presenza di acidi [21].

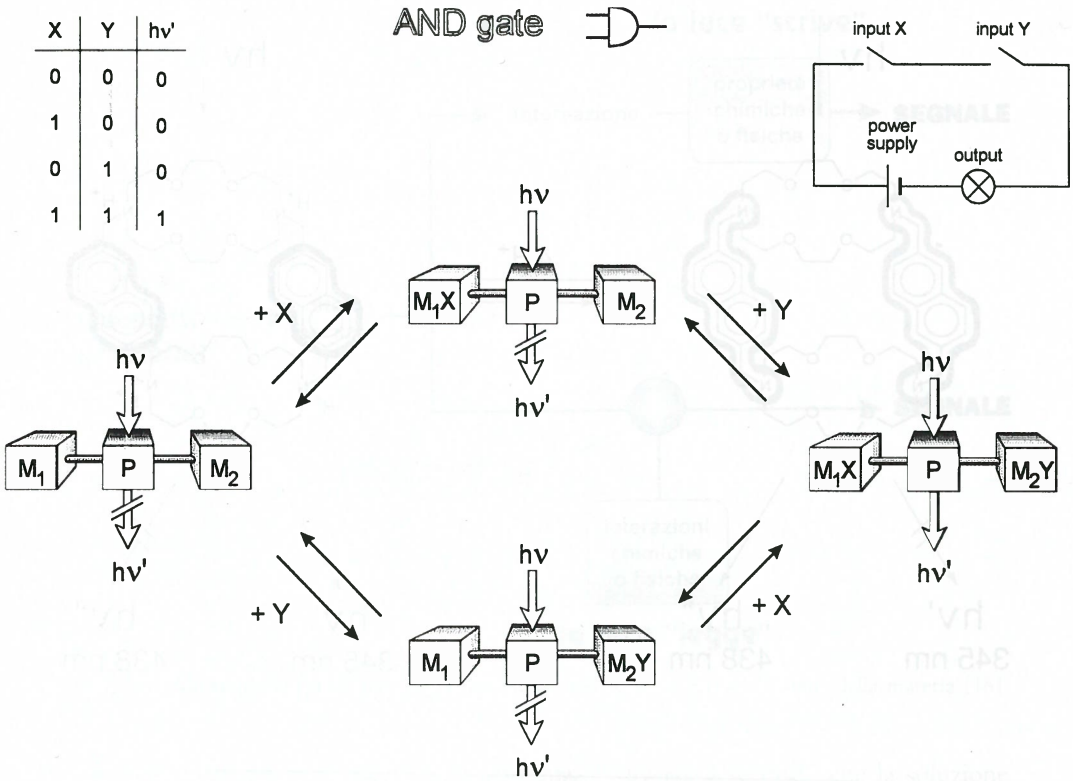

Fig. 21 - L'interazione fra luce e materia si può utilizzare per costruire sistemi luminescenti capaci di eseguire operazioni logiche. Il sistema schematizzato si comporta da «porta» AND.

È anche possibile costruire sistemi che danno risposte logiche OR o risposte multiple.

10.2 *La luce «scrive»*

L'esempio più ovvio dell'ottenimento di informazioni attraverso la luce che «scrive» è il processo fotografico, che fu scoperto empiricamente molto prima che la fotochimica diventasse una scienza. Negli ultimi anni le tecniche di scrivere con la luce sulla materia (e anche di cancellare mediante la luce elementi di informazione precedentemente scritti) hanno ricevuto un forte impulso [25]. Le sostanze fotocromiche [26], cioè composti che possono esistere come isomeri diversamente colorati convertibili mediante la luce

$$A \text{ (ad es., rosso)} \xrightarrow{h\nu} B \text{ (ad es. verde)}$$

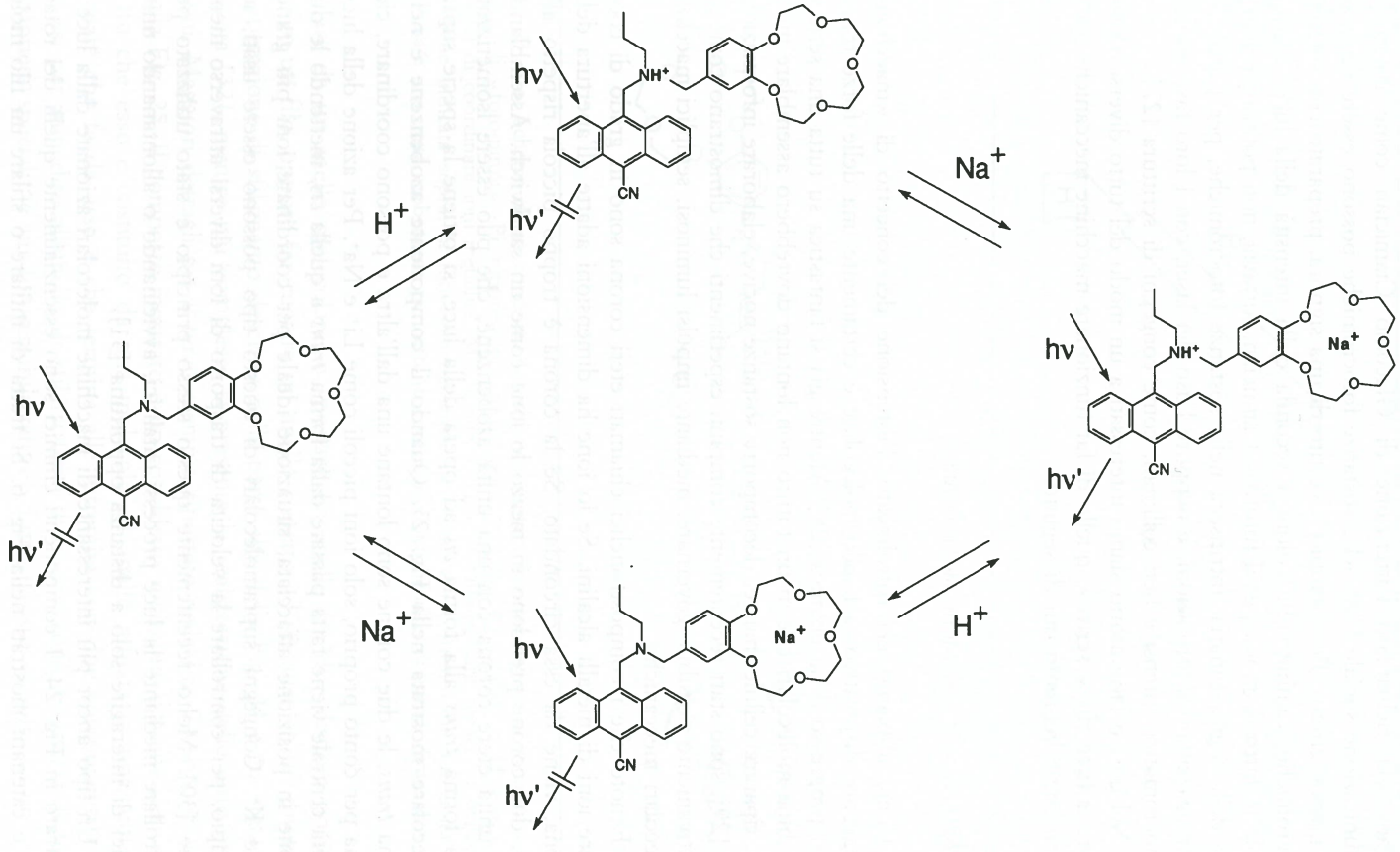

Fig. 22 - Un sistema supramolecolare capace di svolgere la funzione di porta AND schematizzata nella Fig. 21 [24].

avevano già richiamato l'attenzione di Giacomo Ciamician come mezzo di comunicazione sociale [10]: «Le sostanze fotocromiche possono essere utilizzate con grande effetto. Per esempio il vestito di una signora, preparato con sostanze fotocromiche, cambierebbe colore a seconda della intensità della luce: l'ultima parola in fatto di moda per il futuro». Ciamician, tuttavia, non poteva prevedere l'uso della logica binaria, intrinseca nelle sostanze fotocromiche, per processare e immagazzinare informazioni, e neppure l'uso dei laser, con i loro fasci di luce monocromatici, intensi e ben collimati, come congegni di scrittura [27].

Nel nostro laboratorio siamo interessati a un modo del tutto diverso di utilizzare la luce che « scrive»: quello di far funzionare macchine meccaniche molecolari, come vedremo qui di seguito.

11. Macchine meccaniche molecolari

Come abbiamo già sottolineato, l'estensione del concetto di «macchina» (congegno, dispositivo) a livello molecolare è certamente una delle forze traenti per il progresso della chimica [28]. Mentre già si fantastica su tutta una serie di macchine molecolari che in un futuro non lontano dovrebbero assemblare molecole, riparare cellule malate, decomporre sostanze nocive, elaborare informazioni, ecc. [29], sono stati recentemente compiuti esperimenti che dimostrano come sia effettivamente possibile governare, mediante impulsi luminosi, semplici macchine molecolari meccaniche.

È noto che i composti ciclici chiamati eteri corona sono in grado di coordinare ioni di metalli alcalini. Se lo ione ha dimensioni adatte all'apertura della corona, viene da essa circondato. Se la corona è troppo piccola rispetto allo ione, due corone prendono in mezzo lo ione come un sandwitch. Assemblando due unità etere corona con una unità azobenzene, che può essere isomerizzato dalla forma *trans* alla forma *cis* ad opera della luce, si ottiene la specie supramolecolare mostrata nella Fig. 23. Quando il componente azobenzene è nella forma *trans*, le due corone sono lontane una dall'altra e possono coordinare, ciascuna per conto proprio, solo ioni piccoli come Li^+ e Na^+. Per azione della luce, l'unità centrale viene fatta passare dalla forma *trans* a quella *cis,* mettendo le due corone in posizione affacciata, situazione ideale per coordinare ioni più grandi come K^+. Congegni supramolecolari di questo tipo possono essere usati, ad esempio, per controllare la velocità di trasporto di ioni diversi attraverso membrane [30]. Molto recentemente questo stesso principio è stato utilizzato per controllare mediante la luce processi catalitici, avvicinando o allontanando unità capaci di interagire solo a distanza opportuna [31].

Un tipo ancor più interessante di macchine molecolari azionate dalla luce è mostrato in Fig. 24. I componenti chimici sono essenzialmente quelli dei rotassani e catenani mostrati nella Fig. 6. Si tratta di infilare o sfilare un filo mole-

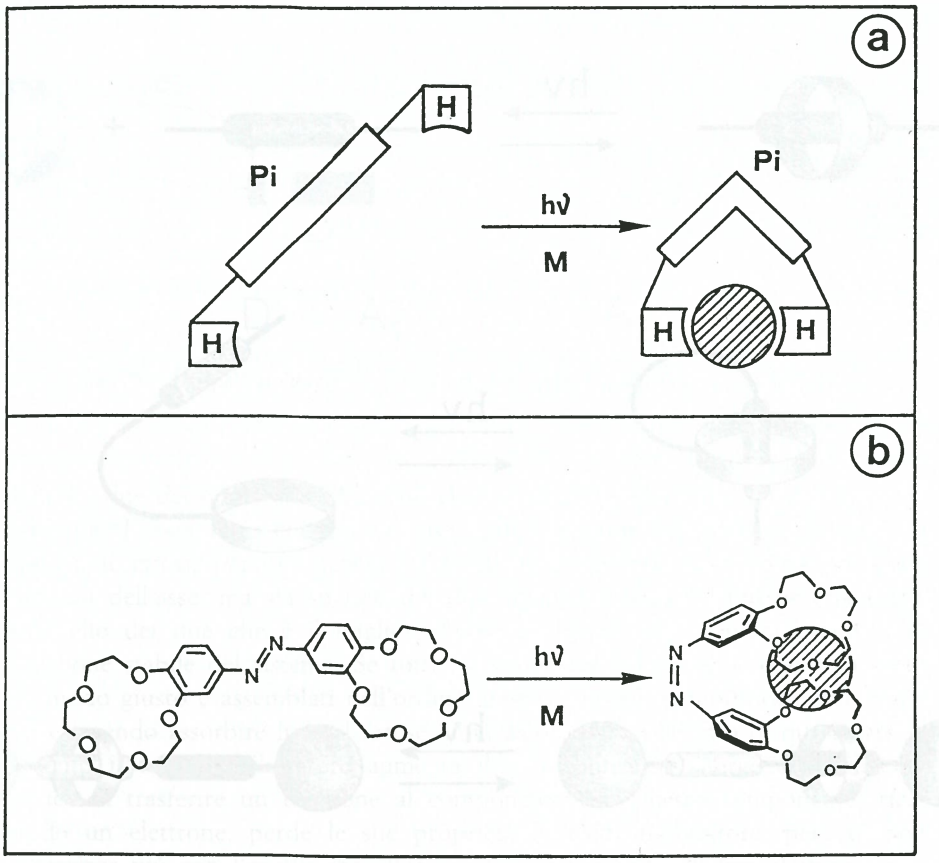

Fig. 23 - (a) Schema di un congegno fotochimico supramolecolare capace di svolgere la funzione di «foto-pinza». **Pi** rappresenta un componente fotoisomerizzabile e **H** componenti capaci di coordinare ioni metallici (M); (b) un sistema supramolecolare capace di svolgere la funzione indicata sopra; la foto-isomerizzazione del composto costituito da due unità etere corona e una unità azobenzene permette di coordinare ioni metallici di grandi dimensioni [30].

colare da un anello molecolare, o spostare un anello fra due distinte posizioni lungo un filo, oppure far ruotare un anello rispetto ad un altro in un catenano. L'operazione di sfilamento descritta nella parte alta della Fig. 24 è già stata realizzata [32], mentre più complessa si presenta la realizzazione delle altre operazioni. Maggiori dettagli per il terzo esempio riportato nella Fig. 24 sono mostrati nella Fig. 25. Il composto mostrato è un cosiddetto *rotassano*: il nome deriva dal fatto che esso è costituito da una molecola ad anello infilata in una molecola lineare che fa da asse e che termina alle estremità con due componenti molto grossi per impedire all'anello di sfilarsi (uno di questi, come vedremo dopo, ha proprietà speciali: è un fotosensibilizzatore). Lungo l'asse ci sono diversi com-

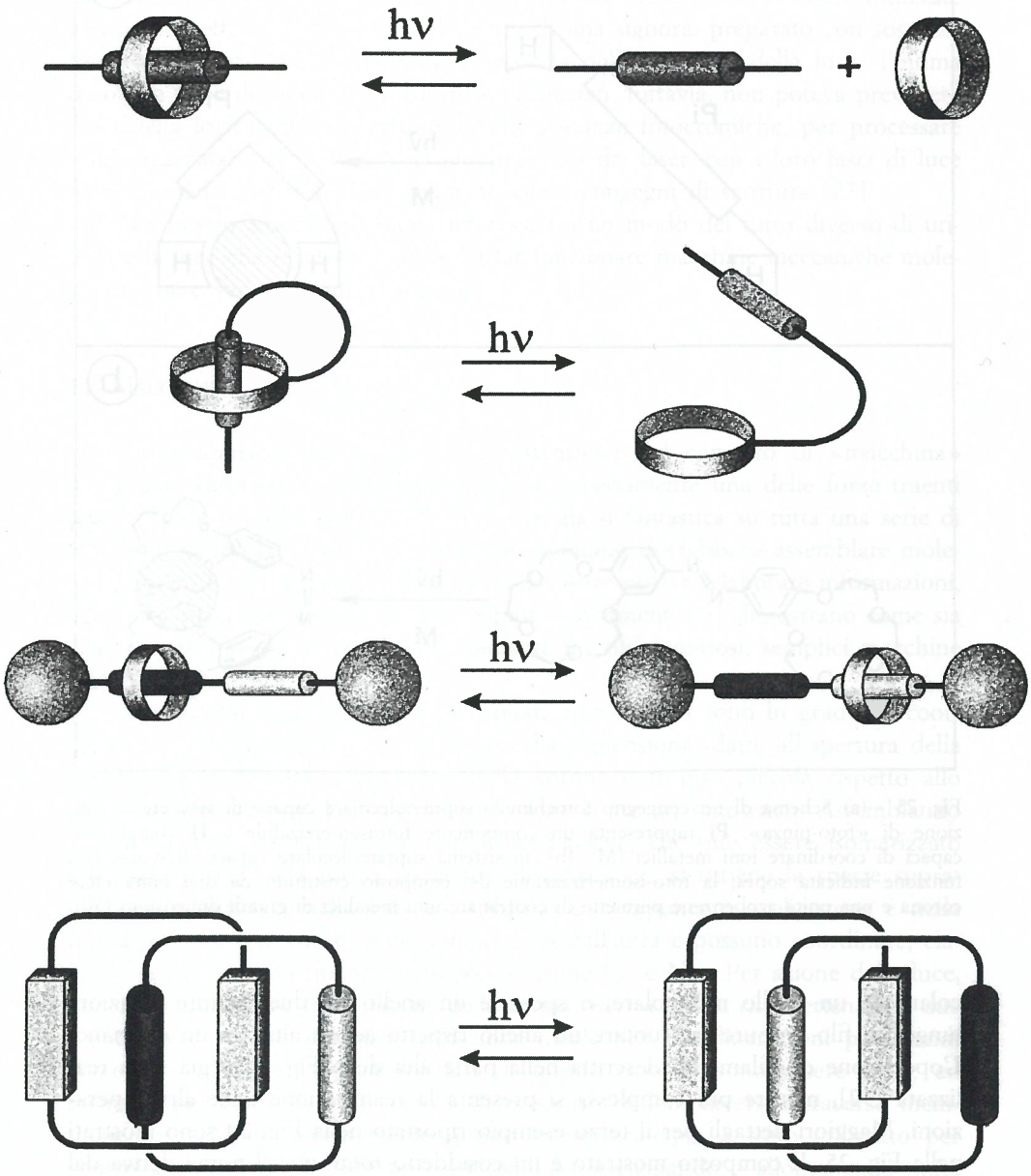

Fig. 24 - Rappresentazione schematica di semplici macchine molecolari che possono essere fatte funzionare con la luce.

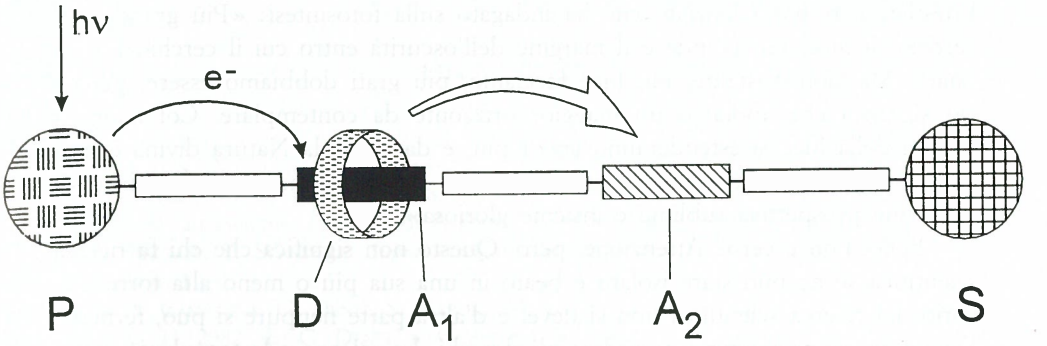

Fig. 25 - Un pallottoliere molecolare che può essere governato dalla luce [32].

ponenti, due dei quali, A_1 e A_2, sono elettron-accettori. L'anello, invece, elettron-donatore. È ben noto che c'è una forza di attrazione fra elettron-donatori ed elettron-accettori, per cui l'anello, elettron-donatore, non sta in una posizione qualsiasi dell'asse, ma sta su uno dei due elettron-accettori e più precisamente, su quello dei due che è il miglior elettron-accettore (A_1). Questa quindi è la situazione stabile del sistema. Se tutti i componenti del sistema sono stati scelti nel modo giusto e assemblati nell'ordine giusto, è possibile modificare tale situazione facendo assorbire luce al fotosensibilizzatore (P). A seguito di questo assorbimento il fotosensibilizzatore aumenta il suo contenuto energetico e diventa capace di trasferire un elettrone al componente A_1. Questo componente, ricevendo un elettrone, perde le sue proprietà di elettron-accettore, per cui non interagisce più con l'anello che allora preferisce passare sull'altro elettron-accettore A_2. In conclusione, per azione della luce si sposta l'anello da una posizione all'altra: una specie di pallottoliere, comandato dalla luce. Ma ricordiamo: un pallottoliere lungo in tutto qualche miliardesimo di metro! Qualcuno, forse in modo un pò azzardato, vede queste ricerche come i primi passi lungo una strada che potrebbe condurre alla costruzione di una nuova generazione di computer che, avendo elementi di memoria delle dimensioni del nanometro, potrebbero offrire prestazioni molto superiori a quelle degli odierni computer [33].

12. Conclusione

Creando in continuazione nuovi materiali e nuove funzioni, la chimica si presenta come uno dei principali protagonisti della rivoluzione scientifica e tecnologica che sta cambiando la nostra vita e ancor più cambierà la vita dei nostri figli.

Oggi è consapevolezza comune che ogni scoperta scientifica genera più domande di quelle a cui da risposta. Concetto espresso molto bene da Joseph

Priestley, il primo scienziato che ha indagato sulla fotosintesi: «Più grande è il cerchio di luce, più grande è il margine dell'oscurità entro cui il cerchio è confinato. Ma ciononostante, più luce facciamo, più grati dobbiamo essere, perché ciò significa che abbiamo un maggior orizzonte da contemplare. Col tempo i confini della luce si estenderanno ancor più; e dato che la Natura divina è infinita, possiamo attenderci un progresso senza fine nelle nostre indagini su di essa: una prospettiva sublime e insieme gloriosa».

Bello, non è vero? Attenzione, però. Questo non significa che chi fa ricerca scientifica se ne può stare isolato e beato in una sua più o meno alta torre d'avorio. La ricerca scientifica non si deve, e d'altra parte neppure si può, fermare. E neppure se ne possono prevedere gli sbocchi. La scienza e la tecnologia, però, devono essere usate per il progresso dell'umanità e non per la sua rovina, per il bene di tutti e non per il privilegio di pochi, per conservare le risorse naturali e non per distruggerle, per la pace e non per la guerra. Sappiamo tutti che con un computer si può controllare la sala di rianimazione di un ospedale, o le batterie di missili di un incrociatore. Non si può rimproverare agli scienziati di aver inventato il computer. Però li si può rimproverare se ora non si battono perché ci siano più ospedali e meno incrociatori.

Purtroppo la scienza oggi non è usata bene. Le statistiche ci dicono che più del 25% dei ricercatori e una percentuale ancora maggiore delle risorse destinate alla ricerca sono impiegate per ideare e sviluppare armamenti sempre più sofisticati e micidiali. A questa brutta realtà, mi piace contrapporre l'antica profezia di Isaia: «Forgeranno le loro spade in vomeri, le loro lance in falci; un popolo non alzerà più la spada contro un altro popolo; non si eserciteranno più nell'arte della guerra».

Con questo augurio e questa speranza, vi ringrazio per l'attenzione con cui mi avete seguito.

Ringraziamenti. Sono lieto di ringraziare i componenti del mio gruppo di ricerca, i cui nomi compaiono nelle referenze citate, per il loro determinante contributo scientifico e, soprattutto, per l'affetto di cui mi circondano.

BIBLIOGRAFIA

[1] G. Salvini, *Notiziario dell'Accademia dei Lincei*, 1993, p. 1.

[2] G. Nebbia, *Airone*, settembre 1988.

[3] Si veda, ad esempio, l'articolo di P. Bianucci, *La Stampa*, 2 febbraio 1995.

[4] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991, capitolo 1.

[5] (a) S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, M. Ciano, A. Juris, V. Balzani, *Inorg. Chem.*, 1992, *31*, 2982. (b) G. Denti, S. Campagna, V. Balzani, in *Mesomolecules: from Molecules to Materials* (Eds.: D. Mendenhall, A. Greenberg, J. Liebman), Chapman and Hall, New York, 1994, p. 69.

[6] P.L. Anelli, P.R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M.T. Gandolfi, T.T. Goodnow, A.E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M.V. Reddington, A.M.Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, C. Vicent, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, *114*, 193.

[7] J.-M. Lehn, in *Organic Chemistry: its Language and its State of the Art*, (ed. M.V. Kisakürek), VCH Basel, 1993, p. 77.

[8] (a) N.D. Heindel, M. Pfau, *J. Chem. Educ.*, 1965, *42*, 383. (b) R. Selingardi, *Atti del V Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica*, Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, 1993, p. 417.

[9] G. Lemoine, *Ann. Chim. Phys.* (Paris), 1885, *VI*, 433.

[10] G. Ciamician, *Science*, 1912, *36*, 385.

[11] (a) N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin, Menlo Park, 1978. (b) V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London, 1970. (c) A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell, Oxford, 1991.

[12] A. Lawler, *Science*, 1995, *267*, 165.

[13] J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, *28*, 289.

[14] V. Balzani, L. Moggi, M.F. Manfrin, F. Bolletta, M. Gleria, *Science*, 1975, *189*, 852.

[15] B. O'Reagan, M. Graetzel, *Nature*, 1991, *353*, 737.

[16] (a) V. Balzani, F. Scandola, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, D.N. Reihnhoudt, Ed., Pergamon Press, Oxford, Vol. 10, in press. (b) V. Balzani, A. Credi, F. Scandola, in *Transition Metal lons in Supramolecular Chemistry*, L. Fabbrizzi, Ed., Kluwer, Dordrecht, 1994, p. 1.

[17] (a) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, *84*, 85. (b) V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, *Topics in Current Chemistry*, 1990, *158*, 31.

[18] S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, *31*, 1493.

[19] Risultati non pubblicati del nostro laboratorio.

[20] (a) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, M. Ciano, V. Balzani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 944; (b) G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, *114*, 2944.

[21] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M.T. Gandolfi, F. Kotzyba-Hibert, J.-M. Lehn, L. Prodi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, *116*, 5741.

[22] R.J. Tsien, *Chem. Eng. News*, 1994, *July 18*, 34.

[23] A.P. De Silva, C.P. McCoy, *Chem. Ind.*, 1994, 992.
[24] A.P. De Silva, H.Q.N. Gunaratne, C.P. McCoy, *Nature*, 1993, *364*, 42.
[25] (a) D.A. Parthenopoulos, P.M. Rentzepis, *Science*, 1989, *245*, 843. (b) U.P. Wild, A. Renn, in *Photochromism: Molecules and Systems*, H. Dürr, E. Bouas-Laurent, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 930.
[26] *Photochromism: Molecules and Systems*, H. Dürr, E. Bouas-Laurent, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1990.
[27] H. Masuhara, *Pure Appl. Chem.*, 1992, *64*, 1279.
[28] (a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, *29*, 1304. (b) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, U.K., 1991, cap. 12.
[29] K.E. Drexler, *Engines of Creation*, Forth Estate, London, 1990.
[30] S. Shinkai, O. Manabe, *Topics Curr. Chem.*, 1984, *121*, 67.
[31] F. Würthner, J. Rebek, Jr., *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, *34*, 446.
[32] R. Ballardini, V. Balzani, M.T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H.G. Ricketts, J.F. Stoddart, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, *32*, 1301.
[33] D. Bradley, *Science*, 1993, *259*, 890.