



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Memorie di Scienze Fisiche e Naturali

135° (2017), Vol. XLI, Parte II, Tomo I, pp. 19-40

MARGHERITA VENTURI*

Chimica e Creatività: il chimico da esploratore della natura a ingegnere molecolare**

Ringrazio la Presidente, Prof.ssa Emilia Chiancone, per l'invito che mi è stato fatto di aprire il 235° Anno Accademico dell'Accademia dei XL, un invito che onora me e tutti i chimici, perché la mia prolusione riguarda proprio la Chimica, una disciplina poco compresa e troppo spesso guardata con diffidenza.

Abstract – Chemistry is a central science because all the processes that sustain life are based on chemical reactions and all things we use in everyday life are natural or artificial chemical compounds. Chemistry is the unique scientific discipline that works at three levels: the macroscopic level, the ultramicroscopic level, and the symbolic one. Chemistry is also a fantastic world populated by an unbelievable number of nanometric objects called molecules, the smallest entities that have distinct shapes, sizes and properties. Molecules are the words of matter. Indeed, most of the other sciences have been permeated by the concepts of chemistry and the language of molecules. Like words, molecules contain specific pieces of information that are revealed when they interact with one another or when they are stimulated by photons or electrons. Chemists, by exploring Nature, discovered and identified millions of natural molecules, but very soon they also became inventors of artificial molecules and today they continue to play such dual role. More recently, chemists, working as an engineer at the molecular level, have also learnt to assemble molecules and to create supramolecular systems that can behave as nanometric devices and machines. This molecule-by-molecule approach opens totally new perspectives to the development of nanotechnology.

Parole chiave: chimica e linguaggio; molecole artificiali; chimica supramolecolare; congegni molecolari; macchine molecolari.

* Socio dell'Accademia dei XL. Dipartimento di Chimica «G. Ciamician», Università di Bologna. E.mail: margherita.venturi@unibo.it

** Prolusione tenutasi durante l'inaugurazione del 235° Anno Accademico, Roma 10 maggio 2017, Biblioteca dell'Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Scuderie Vecchie di Villa Torlonia.

Introduzione

Chimica e creatività sono due parole che i chimici considerano quasi sinonimi, ma così non è per la maggior parte delle persone che non capiscono come sia possibile associare una parola così bella come creatività, che richiama alla mente l'arte, la poesia, la musica, alla chimica, che è vista come «qualcosa» di brutto da cui stare alla larga, quasi una parolaccia [12]. La chimica, infatti, è la disciplina meno compresa dal cittadino, che la guarda con diffidenza e sospetto, identificandola con inquinamento, sofisticazioni alimentari, incidenti; è la disciplina meno compresa dagli intellettuali, che si vantano in pubblico di non sapere cosa sia una molecola, mentre considerano un peccato mortale non conoscere la Divina Commedia; è la disciplina, purtroppo, meno compresa dagli studenti, che la vedono come una materia difficile, astrusa, spesso da imparare a memoria e per nulla collegata alla vita reale. Quest'ultimo è tutto sommato il problema più grave, che deriva dal fatto che la chimica nella maggioranza dei casi non è insegnata bene e da cui poi dipende l'ostilità generalizzata verso tutto ciò che richiama il termine chimico.

È, quindi, già dai banchi di scuola che la chimica perde il suo fascino, la sua bellezza e la sua stretta interconnessione con la creatività, cosa che invece appare molto evidente se si considera in che cosa consiste il lavoro del chimico e, ancor più, se si analizza come esso sia cambiato con il passare del tempo. Si tratta, infatti, di una storia che è a tutti gli effetti un meraviglioso viaggio fra chimica e creatività.

La chimica, una scienza a tre livelli

Prima di cominciare il viaggio promesso, è interessante fare qualche considerazione sulla definizione di chimica; ovunque si cerchi la chimica viene definita come «la scienza che studia le proprietà, la composizione, l'identificazione, la preparazione, la capacità e il modo di reagire delle sostanze naturali e artificiali del regno inorganico e di quello organico»; pur essendo ineccepibile dal punto di vista formale, questa definizione non rende giustizia alla chimica. Altrettanto discutibile è ciò che dice Piergiorgio Odifreddi nel suo libro *Il matematico impertinente* [13]: «Nel 1926 Schrödinger ha condensato tutta la chimica in un'unica equazione di soli sei simboli»; un'affermazione di questo tipo è il frutto di una visione estremamente riduzionista della chimica da cui non emergono la sua bellezza, la sua complessità e, soprattutto, la sua peculiarità di scienza a tre livelli. La chimica, infatti, è l'unica disciplina scientifica che collega in una danza continua il livello macroscopico, che è quello delle proprietà palesi della materia, delle manifestazioni evidenti delle reazioni, con il livello ultramicroscopico che è fatto di atomi e molecole, entità piccolissime e invisibili. Il bravo chimico sa muoversi con grande agilità fra il visibile e l'invisibile, rappresentando sia un mondo che l'altro mediante il linguaggio chimico che costituisce il terzo livello della chimica, il livello simbolico.

È interessante ed utile fare un confronto fra questo linguaggio ed un altro tipo di linguaggio, quello che usiamo per comunicare (Fig. 1), cosa che potrebbe sem-

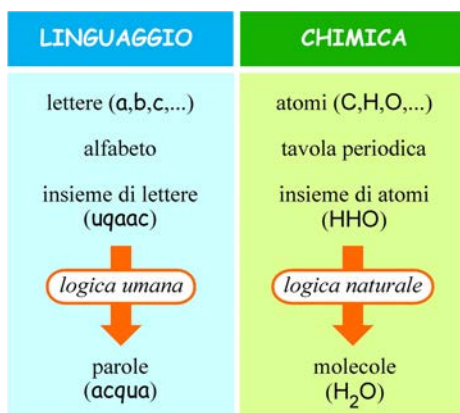


Fig. 1. Paragone fra il linguaggio che usiamo per comunicare e il linguaggio della chimica.

brare banale e che, invece, aiuta soprattutto i non esperti a comprendere i concetti fondamentali della chimica.

La profonda analogia fra il mondo delle parole e il mondo delle cose era già stata, in qualche misura, intuita e descritta da Lucrezio più di duemila anni fa nel suo poema *De rerum natura*:

«... infatti sono sempre le stesse [lettere] a indicare il cielo, il mare, le terre,
... ma il loro ordine diverso distingue i nomi delle cose.
Uguualmente accade nei corpi: appena variano gli incontri,
i moti, l'ordine, la posizione, le forme della materia,
anche i corpi stessi devono mutare».

Ogni linguaggio è basato su unità grafiche elementari chiamate lettere: nella lingua italiana le lettere sono una ventina (a, b, c ecc.) e sono raccolte nell'alfabeto. Analogamente, le unità elementari della chimica, o meglio della materia, sono gli atomi, circa un centinaio, raccolti nella Tavola Periodica. L'analogia diviene ancora più serrata se consideriamo che per rappresentare gli atomi dei vari elementi si usano convenzionalmente delle lettere (H per l'idrogeno, O per l'ossigeno, C per il carbonio ecc.).

Questo confronto ci dice che come tutto, nel linguaggio, è fatto di lettere, così tutto, nella materia, è fatto di atomi.

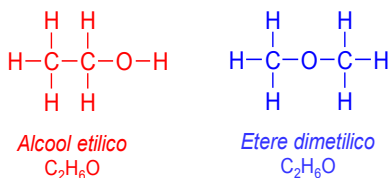
Nel linguaggio, le lettere dell'alfabeto generalmente non si usano isolate, ma combinate in gruppi, secondo una logica inventata dall'uomo: questi gruppi di lettere sono le parole, ciascuna delle quali ha un ben preciso significato, una specie di valore aggiunto che la parola ha rispetto alle lettere prese singolarmente, proprio perché emerge dall'aver preso un certo numero e tipo di lettere e dall'averle ordinate secondo la logica della lingua usata. Una cosa analoga accade per quanto riguarda la materia dove, anziché atomi isolati, si trovano comunemente loro combinazioni: queste combinazioni di atomi sono le molecole, ciascuna delle quali ha proprietà

specifiche che gli atomi separati non hanno, proprio perché, come prima visto per le parole, emergono dall'unione di un certo tipo e numero di atomi ordinati secondo le leggi della natura.

Le molecole, dunque, sono le parole della chimica, le parole della materia; come le parole sono più importanti delle lettere, così le molecole sono più importanti degli atomi dal momento che il mondo è fatto fundamentalmente di molecole e anche la vita, dal punto di vista materiale, si basa sulle molecole.

Come ci sono parole corte (cioè fatte di poche lettere) e parole lunghe, così ci sono molecole fatte di pochi atomi (come la molecola del diossido di carbonio, comunemente nota come anidride carbonica, CO_2 , che è costituita da due atomi di ossigeno e uno di carbonio) e molecole più grandi (come quella dell'alcool etilico, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, formata da 2 atomi di carbonio, 6 di idrogeno e 1 di ossigeno). Però, mentre le parole contengono raramente più di 10-15 lettere (in italiano la parola più lunga, precipitevolissimamente, ne ha 26), le molecole possono avere anche un numero molto grande di atomi; ad esempio, la molecola di emoglobina è costituita da 9.072 atomi: $\text{C}_{2954}\text{H}_{4516}\text{N}_{780}\text{O}_{806}\text{S}_{12}\text{Fe}_4$.

Come con le stesse lettere, ordinate in maniera diversa, si possono ottenere parole diverse, che hanno cioè un diverso significato, così con lo stesso numero e tipo di atomi si possono ottenere combinazioni diverse, cioè molecole diverse caratterizzate da differenti proprietà; ad esempio, 2 atomi di carbonio, 1 atomo di ossigeno e 6 atomi di idrogeno si possono combinare in due modi diversi, dando la molecola dell'alcool etilico e quella dell'etere dimetilico, a cui corrispondono due liquidi con caratteristiche differenti: il primo è inodore, relativamente volatile e moderatamente tossico, mentre il secondo ha un odore pungente, è molto volatile e decisamente tossico.



Si potrebbe continuare ancora con questo gioco di trovare analogie fra le parole e le molecole, ma è decisamente più importante sottolineare la grande differenza che esiste fra di esse: le parole sono entità astratte, mentre le molecole sono entità reali e concrete, anche se molto piccole, tanto è vero che per definire le loro dimensioni si usa una speciale unità di misura, il nanometro, nm, che è la milionesima parte del metro.

Le molecole sono, quindi, «oggetti» piccolissimi e sono così piccoli che ogni porzione di materia ne contiene un numero enorme; ad esempio in 18 g d'acqua, più o meno due dita di liquido in un bicchiere da tavola, sono presenti 6.2×10^{23} molecole, che è un numero enorme, pari a circa dieci volte tutte le stelle dell'universo. È chiaro che in quel bicchiere nessuno è in grado di vedere le molecole, il

chimico, però, sa che quelle proprietà dell'acqua, che tutti conoscono, vedono e toccano con mano, sono il risultato delle caratteristiche di ciascuna di quelle entità invisibili che compongono l'acqua, derivano cioè dalle proprietà della molecola d'acqua e dalle sue interazioni con altre molecole d'acqua. Il chimico lo sa perché, osservando il mondo macroscopico, sa pensare e immaginare, con gli occhi della mente, l'invisibile; sa andare oltre ciò che vedono gli altri dimostrando una grande creatività che, in accordo con quanto ha detto Albert Szent-Gyorgyi, premio Nobel per la Medicina del 1937, «consiste nel vedere ciò che tutti hanno visto e nel pensare ciò a cui nessuno ha mai pensato».

Sfruttando, allora, questa capacità di volgere alternativamente lo sguardo fra il mondo del visibile e quello dell'invisibile e di pensare in maniera intercambiabile fra di essi, il chimico ha cominciato ad esplorare la natura: è qui che ha inizio il viaggio fra chimica e creatività.

Il chimico esploratore della natura

La capacità di collegare con gli occhi della mente il mondo macroscopico a quello ultramicroscopico ha permesso al chimico di esplorare ed interpretare a livello molecolare la natura, scoprendo i pezzi invisibili che la compongono: le molecole naturali, che sono le parole della natura. A oggi ne ha identificate decine di milioni ed ha costruito per ciascuna di esse una specie di carta d'identità; ad ognuna ha dato un nome ed ognuna è stata rappresentata simbolicamente attraverso formule più o meno dettagliate. In questo lavoro minuzioso di indagine, il chimico ha scoperto un altro fatto importante e cioè che ogni molecola ha una sua forma. Per riuscire ad avere una visione tridimensionale delle molecole il chimico, allora, ha creato dei modelli, che si costruiscono col meccanismo dell'incastro usato nel ben noto gioco del LEGO, partendo da sferette di plastica rigida che rappresentano i vari tipi di atomi. Ogni sferetta identifica un atomo ed è cento milioni di volte più grande della dimensione reale dell'atomo corrispondente, così che il modello è in scala e rappresenta fedelmente le dimensioni relative delle varie molecole e delle parti che le costituiscono (Fig. 2).

I chimici hanno inoltre capito che la forma delle molecole è una caratteristica fondamentale, perché da essa dipendono molte delle proprietà macroscopiche che mostrano le sostanze; ad esempio se la molecola d'acqua, invece di essere piegata, fosse lineare, l'acqua nelle condizioni normali del nostro pianeta sarebbe presente solo allo stato gassoso, cosa che avrebbe avuto drammatiche conseguenze per lo sviluppo della vita. In più, come ben sanno i biologi, la forma delle molecole è di grande importanza per molti processi biologici, fra i quali la nostra capacità di sentire gli odori. Quando annusiamo, ad esempio, una rosa ne sentiamo il profumo perché la rosa rilascia nell'aria molecole che hanno una specifica forma e che, quando raggiungono il nostro naso, trovano nelle cavità della mucosa, nei cosiddetti recettori nasali, altre molecole che hanno forma e proprietà adatte per «riconoscerle» e combinarsi



Fig. 2. La forma delle molecole ottenuta con il lego dei chimici.

con esse, inglobandole, come avviene fra una serratura e la sua chiave (Fig. 3). A seguito di questa combinazione, dai recettori del naso parte un segnale che, attraverso le terminazioni nervose del nostro organismo, raggiunge il cervello e suscita quella sensazione piacevole che chiamiamo «profumo di rosa». Le molecole emanate da un altro fiore, ad esempio da un ciclamino, avendo forma e proprietà diverse, si combinano con recettori nasali diversi da quelli che riconoscono le molecole emesse dalla rosa e generano un impulso nervoso diverso, che il nostro cervello legge come «profumo di ciclamino».

Tutto ciò ci dice che le molecole non hanno segreti per i chimici che hanno imparato a conoscerle lavorando praticamente al buio, perché oggetti così piccoli, presi singolarmente, non possono essere né visti, né pesati, né misurati. Questo concetto è stato espresso mirabilmente da Primo Levi nel suo libro *La chiave a stella* [10] quando cerca di spiegare ad un ingegnere il lavoro del chimico: «... noi chimici mon-

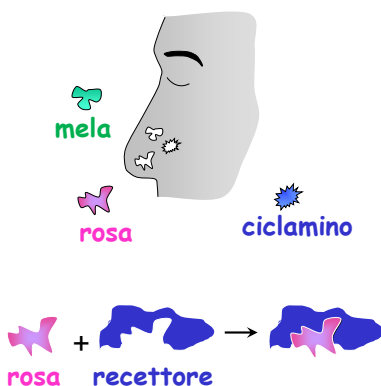


Fig. 3. La capacità di sentire gli odori si basa sul riconoscimento e l'associazione fra molecole con forma complementare.

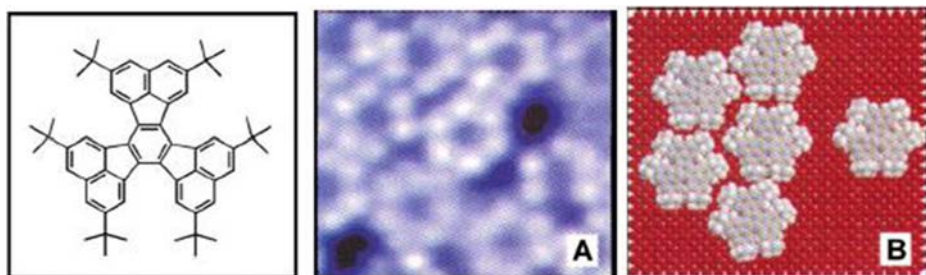


Fig. 4. Rappresentazione schematica (formula di struttura semplificata) della molecola di esa-tert-butildecacilene. (A) Immagine di molecole di questo tipo ottenute con una speciale tecnica di microscopia. (B) Rielaborazione al computer delle immagini che meglio evidenzia la forma delle molecole.

tiamo e smontiamo delle costruzioni molto piccole. Ci dividiamo in due rami principali, quelli che montano e quelli che smontano, e gli uni e gli altri siamo come dei ciechi con dita sensibili. Dico come dei ciechi, perché appunto, le cose che noi manipoliamo sono troppo piccole per essere viste, anche coi microscopi più potenti ...».

I chimici, però, non hanno mai abbandonato l'idea di riuscire a vedere le singole molecole, anche se questa aspirazione è stata pesantemente osteggiata, soprattutto in passato. Goethe, ad esempio, si opponeva all'uso del microscopio affermando che «Non è giusto cercare di vedere ciò che non si può vedere ad occhio nudo, perché evidentemente è nascosto per qualche buona ragione». Questa affermazione è ovviamente contraria alla logica stessa della scienza ed, infatti, i chimici non si sono lasciati intimorire, continuando a spingere le loro indagini sempre più verso il piccolo, se non altro per dimostrare che il mondo della chimica non è fatto di idee e supposizioni, ma di entità concrete. Così oggi, con l'invenzione di sofisticatissime tecniche d'indagine, è possibile «vedere» (non direttamente, ma tramite immagini ottenute con dispositivi elettronici, Fig. 4, [6]) e, persino «toccare» (con punte ultrasottili) singole molecole tanto da riuscire a utilizzarle, ad esempio, come mezzo per una scrittura ultra-miniaturizzata (Fig. 5, [8]).

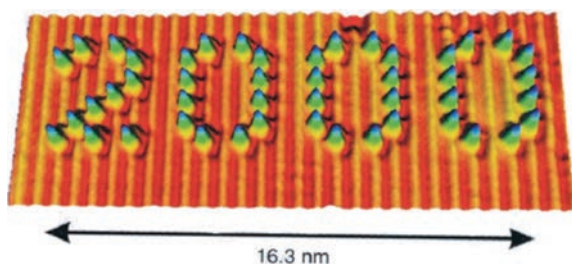
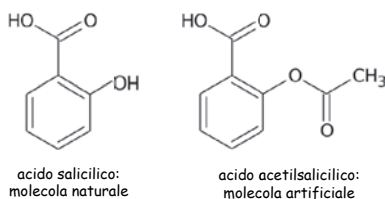


Fig. 5. Data celebrativa del nuovo millennio, lunga appena 16.3 miliardesimi di metro, ottenuta posizionando 47 molecole di ossido di carbonio, CO, su una superficie di rame, mediante tecniche chiamate microscopie a sonda.

Insomma, i chimici hanno una grande familiarità con le molecole e allora, dopo essersi «fatti le ossa» esplorando la natura, hanno pensato che fosse arrivato il momento di «mettersi in proprio», aggiungendo un nuovo capitolo a questa storia.

Il chimico inventore di molecole

Il chimico, smontando e rimontando in laboratorio le molecole naturali, analizzando le loro strutture e stabilendo le loro forme, ha acquisito una grandissima competenza nel combinare gli atomi e questo gli ha permesso di fare un salto di qualità: da esploratore della natura è diventato inventore di nuove molecole, cioè di molecole artificiali che non esistono in natura. Oggi è così bravo da riuscire a sintetizzare molecole con caratteristiche su ordinazione e i farmaci ne sono un validissimo esempio. Anche lavorando in proprio, i chimici hanno però sempre tenuto l'occhio rivolto alla natura, ispirandosi ad essa, come ben dimostra la nascita dell'aspirina. La molecola di questo farmaco, l'acido acetilsalicilico, infatti, si ispira alla molecola naturale dell'acido salicilico, che il chimico ha modificato in modo tale da mantenerne gli effetti positivi, riducendo però al massimo i suoi effetti collaterali tutt'altro che positivi.



Il chimico inventore si ispira, quindi, alla natura, ma non solo, perché ha costruito molecole annodate, molecole che mimano il simbolo delle olimpiadi, molecole a cupola e a ponte, che ricordano le forme degli oggetti che incontriamo nella vita quotidiana e dei nostri edifici più belli (Fig. 6).

Recentemente è anche caduto nella tentazione di costruire molecole a sua immagine e somiglianza, commettendo un piccolo peccato di vanità. In questo campo primeggia James M. Tour, un noto chimico organico statunitense, che ha creato molecole antropomorfe [4]; sfruttando i principi della sintesi chimica ha, infatti, ottenuto molecole simili a uomini di dimensioni nanometriche che hanno fogge diverse e che ricordano, ad esempio, un cowboy, un cuoco, un re, un atleta (Fig. 7).

Forse questo chimico si è fatto prendere un po' la mano, ma è noto che un pizzico di follia accompagna sempre la creatività e il genio. È interessante, però, notare che il genio non è quello che le persone normalmente pensano; come ha giustamente detto Thomas Edison, «il genio è uno per cento ispirazione e novantanove per cento sudore», perché gli scienziati, inclusi ovviamente i chimici, sono anzitutto persone che lavorano sodo: l'idea creativa, cioè il lampo di genio, è solo il punto di partenza a cui poi segue tanto e duro lavoro per realizzarla e concretizzarla.

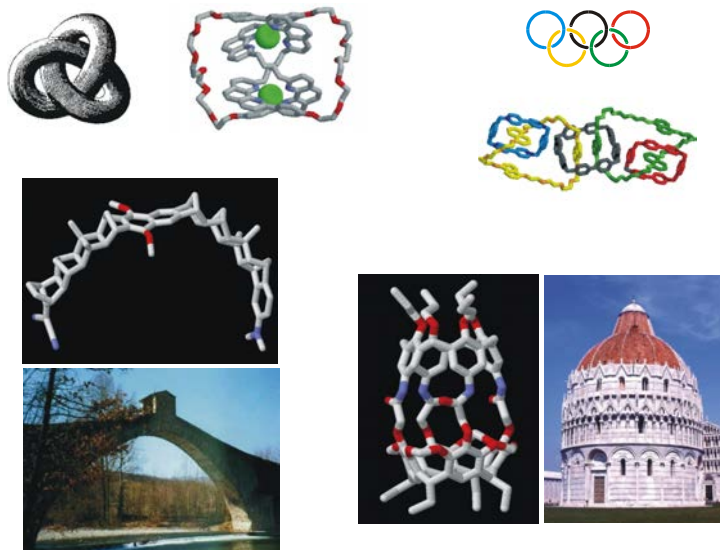


Fig. 6. Esempi di molecole artificiali.

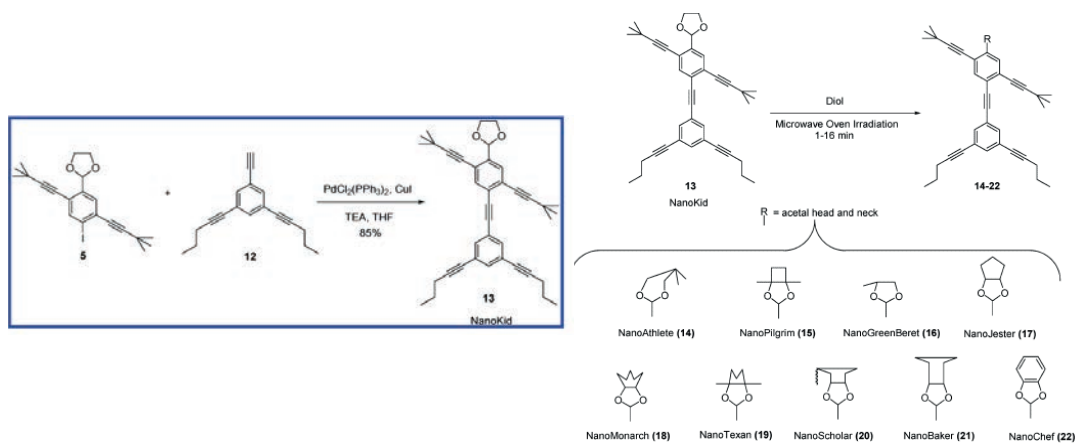


Fig. 7. Esempi di molecole antropomorfe.

Tanto lavoro e una grande creatività sono gli aspetti fondamentali dell'ultimo capitolo di questa storia che racconta come è cambiato il mestiere del chimico con il passare del tempo: un capitolo che è iniziato con la nascita della chimica supramolecolare.

Il chimico ingegnere a livello molecolare

La chimica supramolecolare è una nuova branca della chimica il cui padre indiscusso è Jean-Marie Lehn, che ha avuto il premio Nobel per la Chimica nel 1987 e che l'ha definita come «la chimica che va oltre la molecola»; essa si interessa, infatti, dei sistemi ottenuti mettendo assieme più molecole, detti sistemi supramolecolari.

Ancora una volta il confronto con il linguaggio che usiamo per comunicare può essere d'aiuto per chiarire ai non esperti del settore il significato di sistema supramolecolare. Come ben si sa il linguaggio non si ferma alle parole: per esprimere un concetto si combinano più parole, ciascuna con un ben preciso significato, organizzandole in una frase, dove ogni parola deve essere messa al posto giusto; allo stesso modo in chimica per avere proprietà interessanti occorre combinare più molecole, ciascuna con caratteristiche ben precise, ottenendo una struttura supramolecolare organizzata, in cui ogni molecola occupa una ben precisa posizione ed interagisce con le altre. Nel sistema risultante emergono così proprietà nuove che le singole molecole non hanno, proprio perché derivano dall'organizzazione e dalla cooperazione fra i componenti molecolari: i sistemi supramolecolari possono pertanto essere visti come le frasi della materia.

Con la nascita della chimica supramolecolare si sono aperte grandi e nuove prospettive ai chimici che sono diventati molto bravi anche in questo lavoro di mettere assieme le molecole.

Ad esempio, alcuni chimici tedeschi [17] hanno assemblato due molecole, una chiamata calixarene, perché ha la forma di un calice, e l'altra nota come fullerene, che ha esattamente la forma di un pallone da football, tanto da essere chiamata anche footballene (Fig. 8).

Il sistema supramolecolare ottenuto, come dimostra il suo modello molecolare tridimensionale, ricorda la forma della Coppa del Mondo di calcio; è interessante sottolineare che non si è trattato di un fatto causale, o di uno scherzo, perché il lavoro è stato espressamente dedicato alla nazionale di calcio francese che nel 1998 ha vinto il campionato del mondo.

Il sistema supramolecolare ottenuto, come dimostra il suo modello molecolare tridimensionale, ricorda la forma della Coppa del Mondo di calcio; è interessante sottolineare che non si è trattato di un fatto causale, o di uno scherzo, perché il lavoro è stato espressamente dedicato alla nazionale di calcio francese che nel 1998 ha vinto il campionato del mondo.

Questo oggetto supramolecolare, se si vuole, può essere visto come il primo caso di nano-arte, cioè arte a livello dei nanometri; è certamente un esempio curioso,

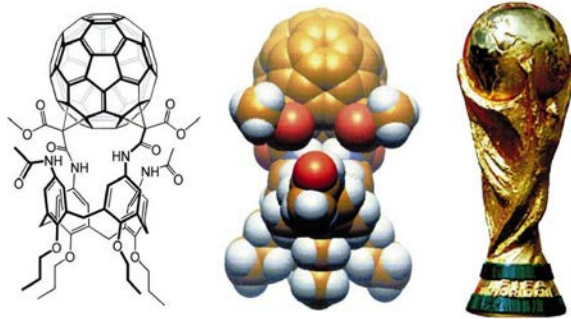
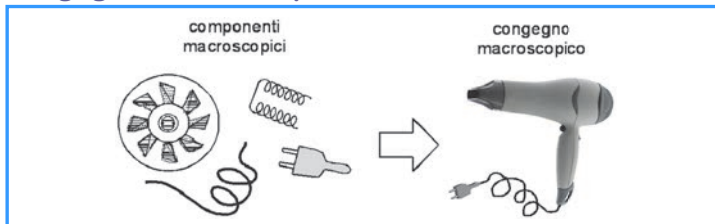


Fig. 8. Sistema supramolecolare formato da un fullerene e da un calixarene (sinistra), suo modello tridimensionale (centro) la cui forma richiama la Coppa del Mondo di calcio (destra).

certamente bello, ma sicuramente inutile e, sicuramente, non è questo lo scopo che si prefiggono i chimici coinvolti nell'ambito della Chimica Supramolecolare. Il loro obiettivo, infatti, è molto ambizioso perché si prefigge di costruire congegni e macchine a livello molecolare, sfruttando l'associazione fra molecole e una mentalità di tipo ingegneristico.

Il chimico ha fatto così un ulteriore passo in avanti: da inventore di nuove molecole è diventato un ingegnere molecolare. La differenza fra l'ingegnere vero e il chimico è che il primo prende pezzi macroscopici e ottiene oggetti macroscopici, mentre il secondo usa pezzi e ottiene sistemi che hanno le dimensioni del miliardesimo di metro (Fig. 9).

Congegno macroscopico



Congegno molecolare

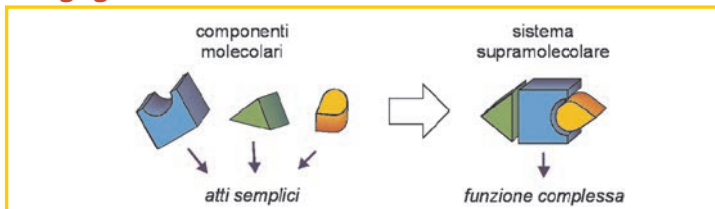


Fig. 9. Confronto fra un congegno macroscopico e un congegno a livello molecolare.

Per realizzare questo lavoro il chimico seleziona o costruisce molecole con proprietà specifiche e le mette assieme in modo tale che il sistema risultante sia in grado di svolgere funzioni non accessibili alle singole molecole, proprio perché derivano dalla loro cooperazione all'interno della struttura supramolecolare. Se poi le funzioni hanno risvolti applicativi, questa ingegneria molecolare diventa nanotecnologia che, come ha detto Roald Hoffmann, premio Nobel per la Chimica nel 1981, è appunto «il connubio tra il talento sintetico dei chimici e una mentalità di tipo ingegneristico».

È interessante notare che Primo Levi nel lontano 1978 parlava già della possibilità di mettere assieme molecole, possibilità a quel tempo irrealizzabile perché come dice l'autore stesso [11]: «... Non abbiamo quelle pinzette che sovente ci capita di sognare la notte, come uno che ha sete sogna le sorgenti, e che ci permetterebbero di prendere un segmento, di tenerlo ben stretto e diritto, e di montarlo nel verso giusto sul segmento che è già montato. Se quelle pinzette le avessimo, e non è detto che un giorno le avremo, saremmo già riusciti a fare delle cose graziose che fino ad adesso le ha fatte solo il Padreterno; per esempio montare non dico un ranocchietto o una libellula, ma almeno un microbo o il semino di una muffa». Oggi i chimici hanno trovato nella Chimica Supramolecolare quelle pinzette sognate da Levi; non sono ancora riusciti ad ottenere un microbo o un semino di muffa, come prospettava Levi, e forse non ci riusciranno mai, ma certamente hanno realizzato «cose graziose», per usare le parole dello scrittore, costruendo i primi prototipi di congegni e macchine a livello molecolare.

In quest'ambito il Laboratorio di Nanoscienze Fotochimiche dell'Università di Bologna, nato sotto la guida di Vincenzo Balzani, è molto attivo e ha progettato svariati sistemi interessanti.

Sono stati ottenuti, ad esempio, dei veri e propri fili di dimensione nanometrica, realizzando sistemi supramolecolari in cui è possibile trasferire energia o elettroni ad una certa distanza e secondo una ben precisa direzione (Fig. 10, [16] e risultati non ancora pubblicati).

Sono stati anche sviluppati sistemi basati su strutture ramificate, chiamati dendrimeri perché la loro forma ricorda quella di un albero (dendron, in greco).

Scegliendo opportunamente le unità molecolari che li compongono, sono stati ottenuti dendrimeri che si comportano da batterie molecolari [15], capaci cioè di incorporare un numero notevole di elettroni, o da antenne molecolari [14], catturando efficacemente l'energia solare e convogliando l'energia assorbita in un preciso sito della struttura (Fig. 11).

È stato, infine, realizzato un sistema [9] formato da due molecole accuratamente progettate allo scopo: la prima, fatta ad anello, è costituita da un etere corona in cui è incorporata un'unità binaftile che è in grado di assorbire radiazioni ad una certa lunghezza d'onda e di riemettere l'energia incamerata sotto forma di radiazioni di altra lunghezza d'onda; la seconda molecola, invece, è lineare e contiene, da una parte, un'unità antracene, che è potenzialmente capace di emettere radiazioni di specifica lunghezza d'onda se si trova in appropriate condizioni, dalla parte opposta,

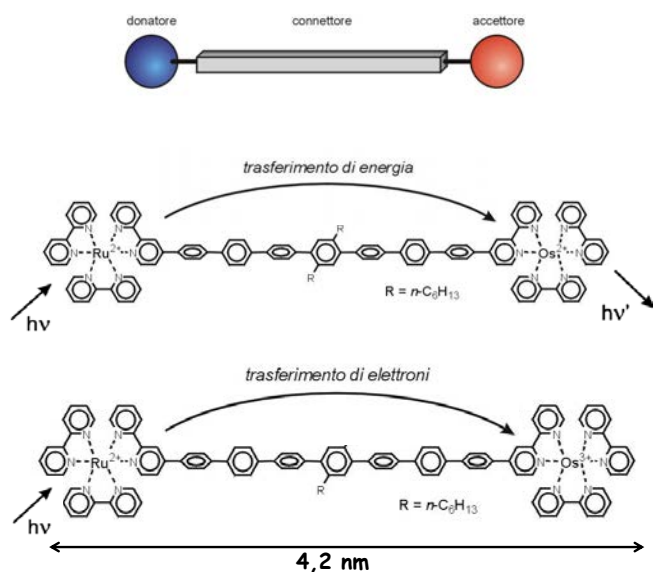


Fig. 10. Esempi di fili molecolari: l'eccitazione dell'unità $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ causa nel sistema $[Ru(bpy)_3]^{2+}-(ph)_n-[Os(bpy)_3]^{2+}$ il veloce trasferimento di energia all'unità $[Os(bpy)_3]^{2+}$, mentre nel sistema $[Ru(bpy)_3]^{2+}-(ph)_n-[Os(bpy)_3]^{3+}$ induce il veloce trasferimento di un elettrone all'unità $[Os(bpy)_3]^{3+}$.

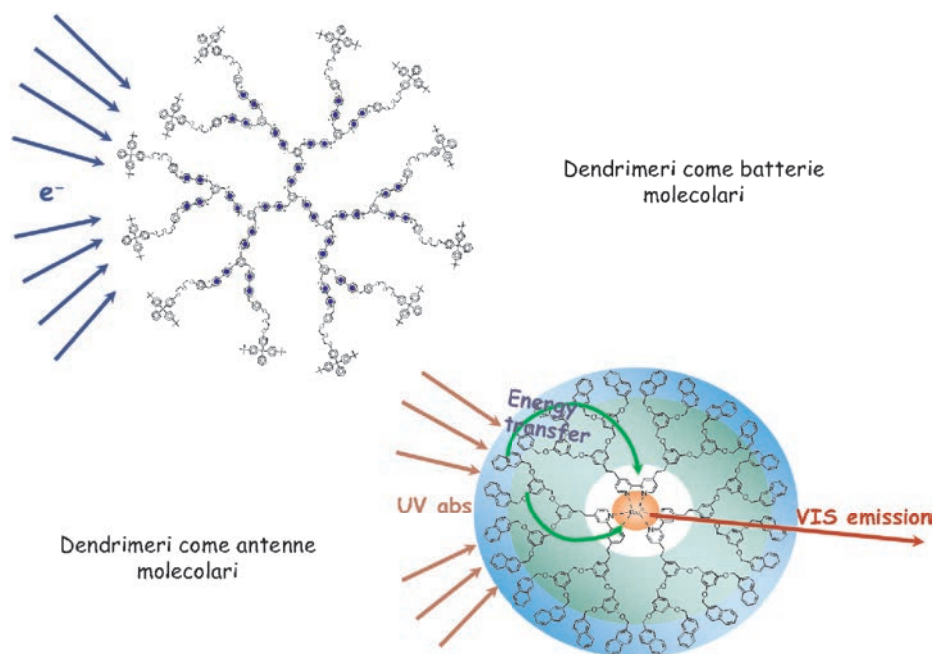


Fig. 11. Esempi di dendrimeri che si comportano come batterie molecolari (nella struttura sono incorporate 21 unità dipiridinio capaci di incamerare fino a 21 elettroni) e come antenne molecolari per la raccolta della luce (l'energia assorbita da tutte le unità contenute nella struttura viene conosciuta nell'unità centrale che la riemette come luce visibile).

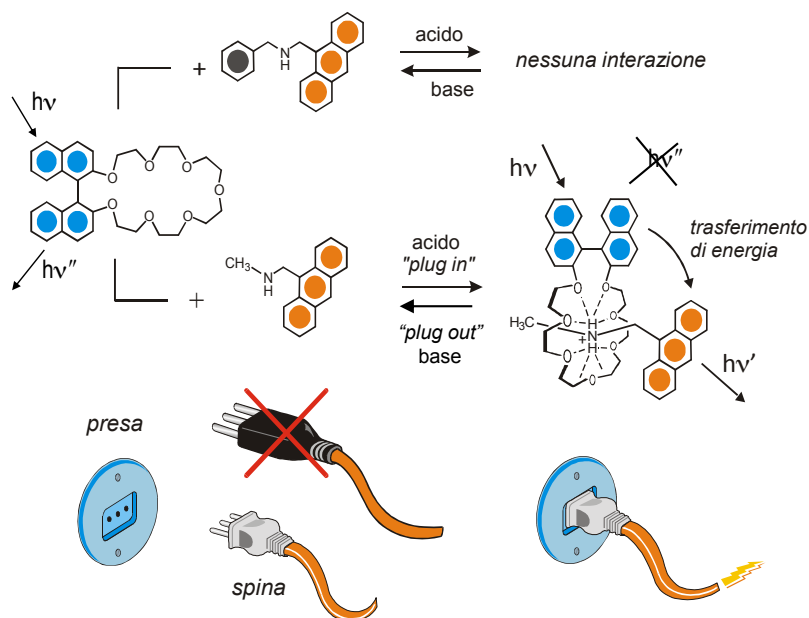


Fig. 12. Prototipo molecolare di un sistema presa-spina.

un gruppo metile e al centro un'unità ammina (Fig. 12). Quest'ultima unità è molto importante perché, per aggiunta di un acido, si trasforma nello ione ammonio che è in grado di interagire con gli ossigeni presenti nell'anello della prima molecola attraverso la formazione di legami ad idrogeno.

L'aggiunta di acido al sistema induce pertanto l'associazione delle due molecola: la molecola lineare si infila infatti in quella ad anello, entrando dalla parte che contiene il gruppo metile, con la formazione di un sistema supramolecolare stabilizzato da legami a idrogeno. Nel sistema assemblato l'eccitazione luminosa dell'unità binaf-tile della prima molecola non è seguita dalla sua caratteristica emissione, ma da quella tipica dell'unità antracene contenuta nella seconda molecola e questo dice chiaramente che, quando le due molecole sono organizzate nella struttura supramolecolare, avviene un trasferimento di energia dalla prima molecola alla seconda. Il trasferimento di energia, però, può essere interrotto per aggiunta di un base, che riconvertendo lo ione ammonio in ammina, non in grado di interagire con l'anello, induce lo sfilamento del sistema: le due molecole sono ora separate e l'eccitazione dell'unità binaf-tile dell'anello è seguita dalla sua emissione caratteristica, evidenziando che in questa situazione non si ha trasferimento di energia da una molecola all'altra. Ovviamente, raggiungendo acido è possibile ottenere di nuovo il sistema assemblato e riaccendere il trasferimento di energia che può essere ulteriormente spento per aggiunta di altra base. Con un piccolo sforzo di fantasia, questo sistema può essere visto come la controparte molecolare del congegno macroscopico presa

e spina: la presa è la molecola ad anello, mentre la seconda molecola svolge la funzione della spina; inoltre, esattamente come nel congegno macroscopico, la connessione presa e spina è ottenuta a comando e, solo quando presa e spina sono connesse, si ha trasferimento di energia. L'analogia è ancora più evidente perché, come a livello macroscopico ogni presa deve avere una spina di adatte dimensioni, così avviene a livello nanometrico; infatti, se il gruppo metile della spina molecolare viene sostituito da un gruppo più ingombrante, ad esempio un benzene (Fig. 12), non è più possibile assemblare il sistema anche aggiungendo un acido: la nuova spina molecolare è troppo grande per la presa molecolare a disposizione.

Dopo aver realizzato il sistema presa/spina, è stata realizzata una prolunga elettrica a livello molecolare [5] mettendo assieme tre molecole (Fig. 13): la prima contiene il complesso $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, che gioca il ruolo di antenna per l'energia luminosa, e un etere corona che, attraverso la formazione di legami a idrogeno, può funzionare da presa nei confronti dell'unità ammonio presente nel secondo componente molecolare. Quest'ultimo, a sua volta, contiene anche un differente etere corona che, avendo proprietà elettron-donatrici, svolge la funzione di presa per la terza molecola, costituita da un composto elettron-accettore.

Quando i tre componenti sono connessi, l'eccitazione luminosa dell'unità $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ del primo componente causa il trasferimento di un elettrone al terzo componente, trasferimento che è reso possibile dalla presenza del secondo compo-

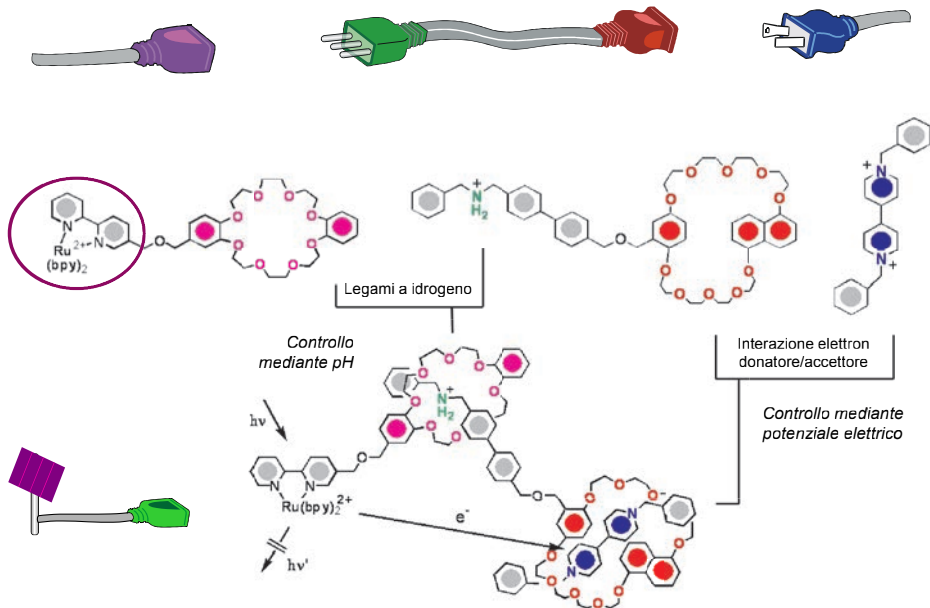


Fig. 13. Prototipo molecolare di una prolunga elettrica.

nente che funge da tramite fra i due estremi del sistema e che, quindi, svolge a livello molecolare la funzione di prolunga elettrica.

È interessante notare che questa prolunga molecolare non ha bisogno di essere connessa alla rete elettrica dal momento che, per la presenza dall'unità $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ che è capace di convertire luce in elettroni, è come se incorporasse una specie di pannello fotovoltaico.

Dai sistemi mostrati è evidente che il chimico, per costruire molti di questi congegni molecolari, si è ispirato agli oggetti che usiamo quotidianamente, ma molta ispirazione è derivata anche dall'osservazione della natura, dove sono molti i congegni molecolari che svolgono funzioni importanti, come ad esempio i sistemi antenna che, assorbendo la luce solare, innescano il processo fotosintetico. In natura, però, esistono anche macchine molecolari, sistemi cioè in cui, fornendo energia, avvengono movimenti meccanici; qualsiasi organismo vivente contiene macchine molecolari che lo fanno muovere, vivere: le cellule del nostro corpo sono dotate di centinaia di differenti tipi di macchine molecolari, ciascuna specializzata in una certa funzione [7]. Ovviamente le macchine molecolari naturali sono complicatissime ed è impossibile riprodurle, ma è stata proprio la loro presenza a convincere i chimici che la realizzazione di macchine molecolari artificiali fosse un'impresa possibile e attuabile.

Anche in quest'ambito il Laboratorio di Nanoscienze Fotochimiche dell'Università di Bologna è molto attivo ed ha progettato svariati prototipi di macchine molecolari artificiali.

Ad esempio, è stato sviluppato un sistema basato su una struttura di tipo rotassano; una tale struttura è formata da una molecola ad anello, detta ruota, infilata in una molecola filiforme, definita asse, alle estremità della quale vi sono due gruppi ingombranti (stopper) per impedire lo sfilamento dell'anello. Il componente ad anello e quello filiforme del rotassano in questione sono stati accuratamente progettati per far sì che, mediante l'uso di opportuni stimoli energetici, il sistema si comportasse come una navetta molecolare [1]. Nello specifico (Fig. 14), l'asse contiene uno ione ammonio e uno ione dipiridinio, che rappresentano due siti di riconoscimento, cioè due stazioni, per la ruota. Questa, infatti, contenendo atomi di ossigeno, è in grado di dare legami ad idrogeno con lo ione ammonio (cosa già vista nel caso del sistema presa/spina); inoltre, grazie alla presenza di due gruppi diossibenzene che hanno proprietà elettrone donatrici, l'anello è in grado di interagire anche con la seconda stazione, che ha proprietà di elettrone-accettore e con la quale, quindi, stabilisce interazioni di tipo elettrone-donatore/elettrone-accettore. Poiché le interazioni con lo ione ammonio sono più forti di quelle con lo ione dipiridinio, la situazione più stabile per questo sistema è quella in cui la ruota circonda lo ione ammonio.

Tale situazione, però, può essere alterata per aggiunta di una base che, deprotonando lo ione ammonio, disattiva la stazione preferenziale per la ruota; l'anello allora va a cercare l'altra stazione muovendosi lungo l'asse in modo da posizionarsi attorno ad essa. Successivamente, aggiungendo un acido capace di riformare lo ione ammonio, cioè la stazione preferenziale, la ruota torna indietro ripristinando la situazione iniziale.

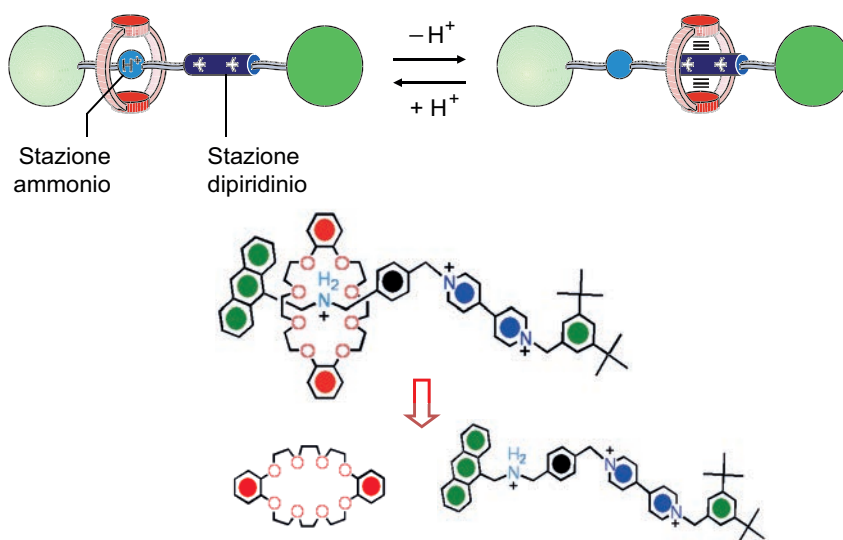


Fig. 14. Una navetta molecolare azionata da stimoli acido-base.

Così, aggiungendo in sequenza e ripetitivamente base e acido, è possibile far andare avanti e indietro la ruota fra le due stazioni, con un movimento che ricorda quello di una navetta. Un tale comportamento, ovviamente, è supportato da chiare evidenze sperimentali ottenute utilizzando molte tecniche: voltammetria ciclica, spettroscopia NMR e spettroscopia di assorbimento ed emissione sia in fase stazionaria che risolta nel tempo. Usando la tecnica dello stopped flow è stato inoltre possibile misurare la velocità di spostamento dell'anello fra le due stazioni, trovando che il movimento dalla stazione ammonio alla stazione dipiridinio, indotto dall'aggiunta di base, è di due ordini di grandezza più lento del movimento inverso, indotto dall'aggiunta di acido; questo risultato, in un certo qual modo sorprendente, è spiegabile considerando che i due movimenti coinvolgono specie diverse, il rotassano deprotonato nel primo caso e quello protonato nel secondo, e che queste specie, avendo carica differente, richiedono il coinvolgimento di un numero diverso di controioni.

L'esperienza acquisita studiando questo rotassano ha permesso di progettare e costruire sistemi di complessità sempre maggiore. Ad esempio, lo sviluppo in senso tridimensionale della navetta controllata da energia chimica appena descritta ha portato alla costruzione del sistema mostrato in Fig. 15 [2].

Esso è costituito da un componente a tre braccia, ciascuna delle quali contiene le due stazioni già viste, lo ione ammonio e lo ione dipiridinio, e da una piattaforma molecolare ottenuta dalla fusione di tre anelli uguali alla ruota del rotassano precedente. Per i forti legami a idrogeno che si formano, la struttura stabile di questo sistema è quella in cui i tre anelli della piattaforma circondano le tre stazioni ammonio. Se però si aggiunge una base, le unità ammonio vengono deprotonate, i legami

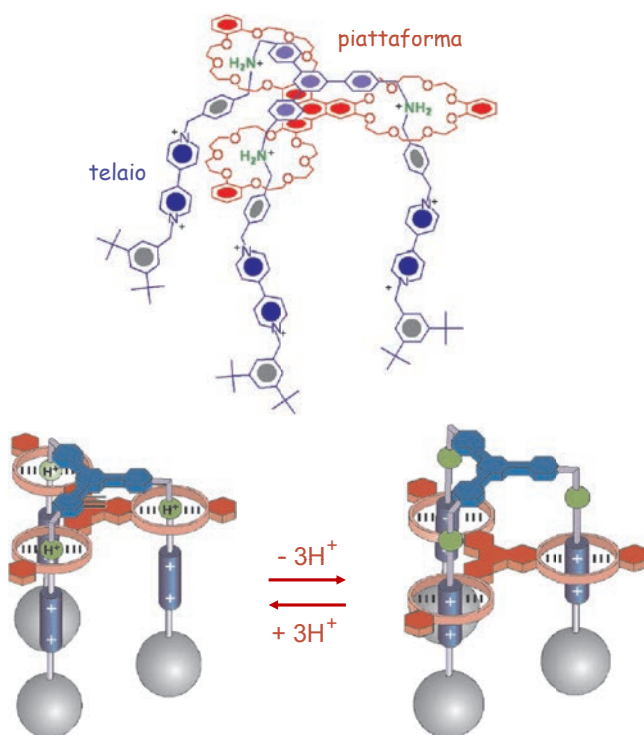


Fig. 15. Prototipo di un ascensore molecolare.

a idrogeno vengono rotti e, di conseguenza, la piattaforma si sposta sulle unità dipiridinio, con le quali gli anelli danno un'interazione elettrone-donatore/elettro-accettore. Analogamente a quanto visto per il rotassano precedente, è poi possibile ripristinare la struttura iniziale per successiva aggiunta di acido. Il sistema può, quindi, essere rappresentato come una piattaforma incardinata a tre colonne che sale e scende fra due piani in seguito a stimoli (comandi) provenienti dall'esterno: un ascensore a livello molecolare.

Lo stato di sofisticazione raggiunto dalla progettazione e dalla sintesi delle macchine molecolari è chiaramente evidenziato dalla complessità strutturale e funzionale del sistema mostrato in Fig. 16 [3] che funziona come una navetta azionata da luce solare; si tratta sicuramente dell'idea più creativa che ha avuto il gruppo dell'università di Bologna, quella che ha dato maggiori soddisfazioni, ma anche quella che ha richiesto più fatica e più lavoro per essere realizzata.

Il sistema è costituito da un rotassano formato da un componente ad anello, con caratteristiche di elettrone-donatore, e da un asse molecolare in cui sono incorporate parecchie unità, ciascuna con un ben preciso ruolo: il complesso $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, che svolge sia la funzione di stopper che quella fondamentale di motore a luce assor-

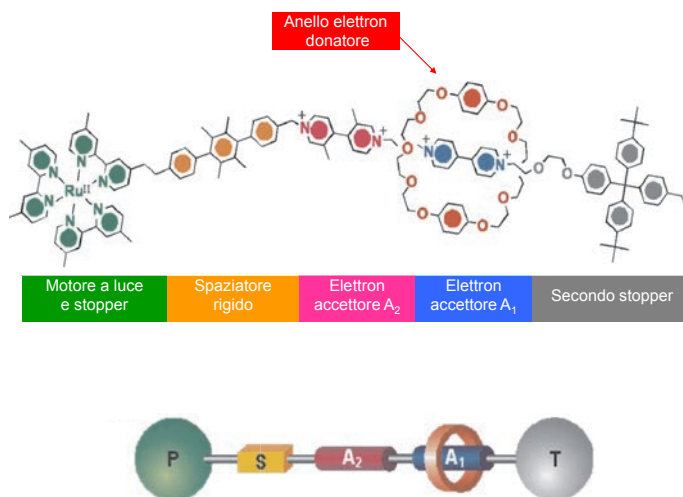


Fig. 16. Struttura della navetta molecolare azionata da luce solare e sua schematizzazione.

bendo la luce utilizzata dal sistema per operare, uno spaziatore rigido, un'unità 4,4'-dipiridinio (A_1) e un'unità 3,3'-dimetil-4,4'-dipiridinio (A_2), che avendo entrambi caratteristiche elettron-accettrici svolgono il ruolo di stazioni per l'anello, e infine un secondo stopper.

La situazione iniziale del sistema è quella in cui l'anello circonda l'unità A_1 , che è un elettron-accettore migliore di A_2 , situazione che, però, può essere destabilizzata fornendo luce al componente $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. In seguito alla sua eccitazione, infatti, nel sistema avvengono una serie di movimenti elettronici e nucleari (Fig. 17), che possono essere descritti molto schematicamente nel modo seguente.

L'assorbimento di luce (processo 1) da parte di P, il complesso $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, è seguito dal trasferimento di un elettrone alla stazione A_1 (processo 2) circondata dall'anello. Questo trasferimento elettronico fa sì che la stazione A_1 perda le caratteristiche di elettron-accettore, il che destabilizza la sua interazione con l'anello; l'anello si muove allora sulla stazione A_2 (processo 3); a questo punto un trasferimento elettronico, opposto a quello fotoindotto, dalla stazione ridotta A_1^- (non più circondata dall'anello) all'unità ossidata P^+ (processo 4) ripristina il carattere elettron-accettore della stazione A_1 ; di conseguenza, l'anello torna sulla stazione A_1 (processo 5), riportando il sistema alla struttura iniziale.

In conclusione, ogni impulso luminoso causa, attraverso quattro stadi, il movimento alternato dell'anello lungo il filo senza generare prodotti di scarto, così che questo sistema può essere considerato un motore lineare a quattro tempi, azionato dalla luce.

Anche se l'efficienza della macchina è piuttosto bassa, il sistema ha delle peculiarità eccezionali a tutt'oggi rimaste imbattute: a) il suo combustibile, la luce solare,

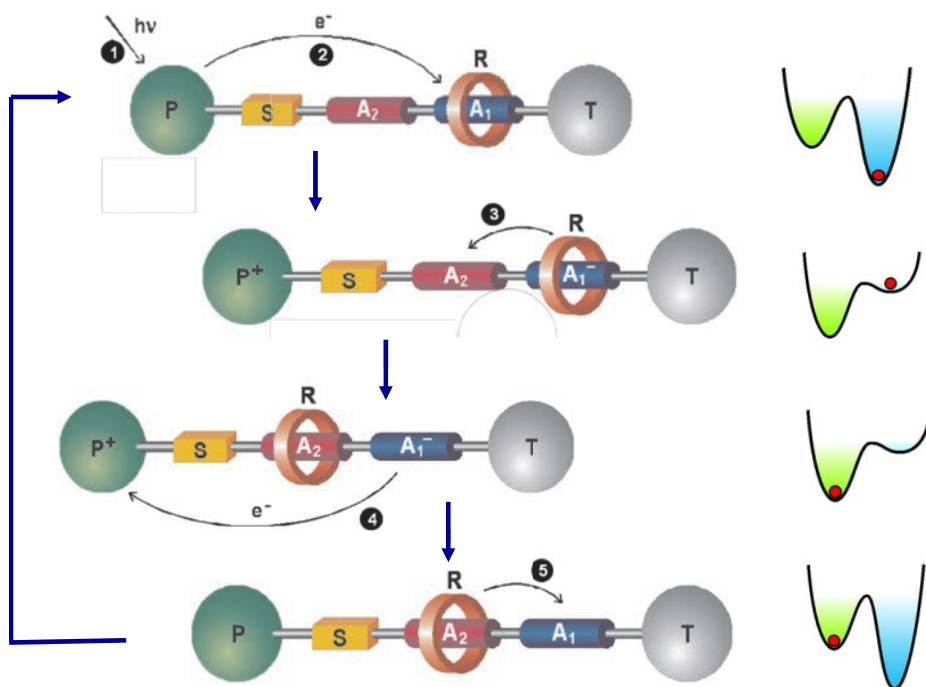


Fig. 17. Movimenti elettronici e nucleari alla base del funzionamento della navetta azionata da luce solare mostrata in Fig. 16.

è gratuito ed inesauribile; b) si muove in maniera autonoma (finché c'è luce funziona), come i motori proteici; c) il meccanismo è totalmente intermolecolare e, quindi, operativo anche a livello di singola molecola; d) non genera alcun tipo di prodotti di scarto; e) funziona alla frequenza di 1 kHz, cioè compie un ciclo completo in 1 ms; f) lavora in condizioni blande, cioè in soluzione e a temperatura ambiente; g) è stabile per circa 1000 cicli.

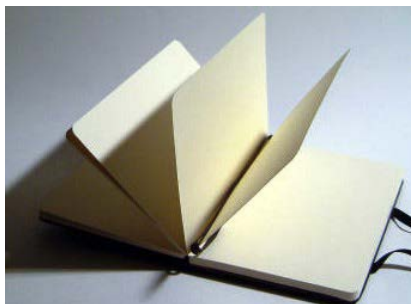
Di questo «motore nanometrico ad energia solare» ne hanno parlato le riviste scientifiche di tutto il mondo e anche i quotidiani italiani, questi ultimi con grande enfasi e con paragoni irreali con i motori a scoppio delle automobili, rappresentandolo vicino ad una Ferrari sotto al titolo «Un nanomotore a benzina solare». Gli articoli erano scritti con esattezza, ma i titoli erano molto fuorvianti, tanto che alcuni meccanici e piloti automobilistici si sono proposti come collaudatori di questo nanomotore, non considerando che per le sue «esigue dimensioni», 6 miliardesimi di metro, sarebbe stato proprio difficile salirci sopra!

A questo punto ci si potrebbe domandare a cosa servono queste ricerche; al momento non c'è risposta perché è difficile sapere se e quando i congegni e le macchine molecolari troveranno applicazioni pratiche. Ci si potrebbe rifugiare nel famoso aneddoto dell'incontro di Faraday con il primo ministro inglese Gladstone

desideroso di sapere a cosa potesse servire quella «sostanza esoterica» scoperta da Faraday e chiamata elettricità. La risposta dello scienziato fu: «Non si preoccupi signore, un giorno la tasserete», una risposta lapidaria e allo stesso tempo lungimirante, tipica di chi è consapevole che la scienza ci riserva sempre grandi sorprese. Per quanto riguarda i congegni e dalle macchine molecolari artificiali, i ricercatori che lavorano in quest'ambito sono sicuri che, in un futuro non troppo, essi potranno offrire grandi e meravigliose sorprese in molti settori, dalla medicina alla scienza dei materiali, dall'ambito energetico a quello informatico.

Conclusione

Queste poche pagine, che descrivono in che cosa consiste il lavoro del chimico e come esso sia cambiato con il passare del tempo, dimostrano senza tema di smentite quanto sia importante la creatività per lo sviluppo della Chimica. Questa disciplina infatti può essere vista come un libro che non è soltanto da leggere, esplorando le tante pagine che la Natura ha scritto nel corso dei millenni, ma anche da scrivere; se la parte ancora da leggere è vasta, quella che si può scrivere è praticamente infinita: solo chi affiderà la sua penna alla creatività potrà aggiungere nuove ed importanti pagine nel grande libro della Natura.



RIFERIMENTI

- [1] Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V., Baxter I., Credi A., Fyfe M.C.T., Gandolfi M.T., Gómez-López M., Martínez-Díaz M.V., Piersanti A., Spencer N., Stoddart J.F., Venturi M., White A.J.P., Williams D.J., 1998. Acid-base controllable molecular shuttles. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 11932-11942.
- [2] Badji J.D., Balzani V., Credi A., Silvi S., Stoddart J.F., 2004. A molecular elevator. *Science*, 303, 1845-1849.
- [3] Balzani V., Clemente-León M., Credi A., Ferrer B., Venturi M., Flood A.H., Stoddart J.F., 2006. Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 1178-1183.

- [4] Chanteau S.H., Troy R., Tour J.M., 2003. Arts and Sciences Reunite in Nanoput: Communicating Synthesis and the Nanoscale to the Layperson. *Journal of the Chemical Education*, 80, 395-400.
- [5] Ferrer B., Rogez G., Credi A., Ballardini R., Gandolfi M.T., Balzani V., Liu Y., Tseng H.-R., Stoddart J.F., 2006. Photoinduced electron flow in a self-assembling supramolecular extension cable. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 18411-18416.
- [6] Gimzewski J.K., Joachim C., Schlittler R.R., Langlais V., Tang H., Johannsen I., 1998. Rotation of a Single Molecule Within a Supramolecular Bearing. *Scienze*, 281, 531-533.
- [7] Goodsell D.S., 2009. *The machinery of life*, Springer, New York.
- [8] Hla S.-W., Meyer G., Rieder K.-H., 2001. Inducing Single-Molecule Chemical Reactions with a UHV-STM: A New Dimension for Nano-Science and Technology. *ChemPhysChem*, 2, 361-366.
- [9] Ishow E., Credi A., Balzani V., Spadola F., Mandolini L., 1999. A Molecular-Level Plug/Socket System: Electronic Energy Transfer from a Binaphthyl Unit Incorporated into a Crown Ether to an Anthracenyl Unit Linked to an Ammonium Ion. *Chemistry A European Journal*, 5, 984-989.
- [10] Levi P., 1978. *La chiave a stella*. Einaudi, Torino, p. 149.
- [11] Levi P., 1978. *La chiave a stella*. Einaudi, Torino, p. 151.
- [12] Nebbia G., 2011. Chimica è parolaccia? *La Chimica&l'Industria*, 6, 80-83.
- [13] Odifreddi P., 2005. *Il matematico impertinente*. Longanesi, Milano, p. 299.
- [14] Plevoets M., Vögtle F., De Cola L., Balzani V., 1999. Supramolecular dendrimers with a $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ core and naphthyl peripheral units. *New Journal of Chemistry*, 23, 63-69.
- [15] Ronconi C.M., Stoddart J.F., Balzani V., Baroncini M., Ceroni P., Giansante C., Venturi M., 2008. Polyviologen dendrimers as hosts and charge-storing devices. *Chemistry – A European Journal*, 14, 8365-8373.
- [16] Schlicke, B.; Belser, P.; De Cola, L.; Sabbioni, E.; Balzani, V., 1999. Photonic wires of nanometric dimensions. Electronic energy transfer in rigid rod-like $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}(\text{ph})_n\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$ compounds (ph=1,4-phenylene, n=3, 5, 7). *Journal of the American Chemical Society*, 121, 4207-4212.
- [17] Soi A., Hirsch A., 1998. The molecular world cup: synthesis of a fullerene-calix[4]arene conjugate containing two malonamide substituents within the upper rim. *New Journal of Chemistry*, 22,1337-1339.