

ANGELO ALBINI\*

**Un centenario che onora la scienza italiana.  
Come e perché agli inizi del Novecento nacque a  
Bologna la fotochimica\*\***

**A centennial that honors Italian chemistry. How and why photochemistry was born in Bologna at the beginning of the 20th century**

**Summary** – In the first year of the 20<sup>th</sup> century, Giacomo Ciamician published his work on photochemical reactions in collaboration with Paul Silber. This was the first consistent and systematic effort towards rationalizing the chemical action of light (and was to remain the only one for 40 years). He had been motivated to this aim by dissatisfaction with organic synthesis as developed in the last decades that, he felt, arrived at wonderful results with too great a show of strength. He aimed to reproduce the mild conditions under which plants synthesize so many products. His work develops the reactions via the carbonyl triplet state that had to be the basis of photochemistry while this discipline was ‘actually born’ much later, and of the thus formed carbon-centered radicals. On the other hand, he prophetically anticipates the design of syntheses under mild conditions, able to better exploit natural resources, such as light, an idea that has become all important in recent years and is now called ‘green chemistry’.

Nel 1900 Giacomo Ciamician, professore all’Università di Bologna, pubblicava un lavoro sulla riduzione del benzofenone e dell’acetofenone quando esposti alla luce solare.<sup>1</sup> Come egli stesso dichiarava, l’interesse per l’azione della luce sulle sostanze chimiche l’aveva spinto a cominciare alcune esperimenti nel 1886, quando si trovava presso il laboratorio di Cannizzaro a Roma. Il tema principale della sua ricerca era rimasto però fino ad allora quello della chimica del pirrolo, cui aveva

\* Università di Pavia, Dipartimento di Chimica Organica.

\*\* Relazione presentata al X Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Pavia, 22-25 ottobre 2003).

<sup>1</sup> GIACOMO CIAMICIAN, PAUL SILBER, *Chemischen Lichtwirkungen. Einwirkung des Lichtes auf alkoholischen Lösungen von Benzophenon und Acetophenon*, «Ber. Dtsch. Chem Ges.», 1900, 33, pp. 2911-2913.

dato (e continuerà per diversi anni a venire) un contributo fondamentale, sia nell'isolamento di nuove sostanze che nell'individuazione (e spiegazione, in particolare cogliendo l'analogia con la reattività del fenolo) di nuove reazioni, un contributo che gli era valso un ben fondato riconoscimento internazionale.

Con la nota del 1900 inizia, insieme all'amico Paul Silber, che lo aveva seguito da Roma a Bologna, una nuova serie dedicata alla fotochimica che si svilupperà per due decenni. Di fatto, nei tre anni seguenti vennero pubblicate altre note con nuove reazioni e divenne evidente che gli studiosi bolognesi stavano facendo emergere un campo del tutto nuovo. Possiamo quindi celebrare quest'anno il centenario della nascita della fotochimica, un centenario che onora la scienza italiana, tanto più quando lo si guardi in prospettiva storica.

La fotochimica è la scienza che studia le reazioni chimiche causate dalla luce; come si sa, l'assorbimento di un quanto di luce promuove la molecola ad uno stato eccitato, per cui più precisamente si può definire questa disciplina come lo studio del comportamento chimico degli stati eccitati. Di fatto, l'attività in questo campo si è sviluppata solo dopo che sono stati rivelati sperimentalmente gli stati eccitati e ne è stato determinato il ruolo, cioè a partire dagli anni 50 e poi con più estensione negli anni 60 e 70 del secolo testé concluso. Nella nuova comprensione – e presentazione – delle reazioni chimiche attraverso la struttura elettronica dei reagenti la fotochimica ha anzi giocato – e gioca – un ruolo assai importante, in quanto dimostra nella maniera più diretta come il cambiamento della struttura elettronica comporti un cambiamento di reattività; si pensi al significato determinante dell'opposto corso delle reazioni termiche e fotochimiche nella formulazione delle regole di Woodward e Hoffman.

Nei manuali di fotochimica e nei corsi universitari nel mondo, comunque, spesso si cita Ciamician come il fondatore di questa disciplina. Osservazioni isolate sull'effetto della luce ce ne furono dai primordi della chimica, ma non vi fu mai uno studio sistematico prima di quello del Ciamician, che doveva poi, come si è detto, rimanere senza seguito nella scienza per parecchi decenni. Ci si può chiedere allora come e perché la fotochimica sia nata cent'anni fa a Bologna. Non certo per esplorare la chimica degli stati elettronicamente eccitati, in un'epoca ben precedente la comprensione della struttura elettronica delle molecole, anche se Ciamician fu sempre attento alla relazione tra fisica e chimica e più tardi riconobbe, col Plotnikov, che l'azione della luce doveva esplicarsi attraverso 'qualche specie di ionizzazione' coinvolgente quanti di energia come descritto da Einstein.

Al contrario, la nascita della fotochimica si deve all'altro collegamento interdisciplinare che Ciamician sentiva come fondamentale, quello verso la biologia e in particolare al contrasto che lo scienziato sentiva, proprio nel momento in cui la chimica celebrava il suo successo, avendo elaborato negli ultimi decenni dell'Ottocento le vie fondamentali per la sintesi artificiale di prodotti identici ai naturali o innovativi rispetto ad essi, tra la 'rozzezza' della chimica svolta dall'uomo in provetta, e la mirabile (apparente) semplicità della sintesi negli organismi viventi, in particolare nei vegetali.

Il piano della ricerca è mirabilmente illustrato in una conferenza tenuta davanti alla Società Chimica Francese a Parigi nel 1908,<sup>2</sup> che inizia con queste parole:

Aux grand victoires de la Chimie organique moderne [...] on a souvent reproché d'être des victoires acquises avec trop d'appareil de force. Et, pour être juste, il faut convenir que de telles objections ne sont pas sans fondement; l'intervention des réactifs les plus énergiques et des températures les plus élevées est presque toujours inévitable dans les synthèses organiques de laboratoire. Cet emploi des puissantes énergies ne serait du reste pas humiliant pour la chimie organique moderne, si le monde organisé et surtout le monde végétal ne nous donnait un exemple admirable de grands résultats obtenus, du moins en apparence, par les moyens les plus infimes.

La chimie organique de laboratoire ne diffère pas tant de la chimie des organismes, par les matériaux qui sont la base des nos recherches et sur lesquelles nous agissons, que par la nature des réactifs que nous employons. Il est pourtant évident que pour les progrès ultérieurs de la biologie, il est indispensable de pouvoir reproduire sans l'aide d'agents étrangers au monde vivant, par les seuls moyens dont dispose la nature, toutes les substances qui composent les êtres organisés et surtout les plantes.

L'étude de ces moyens dont se servent les organismes dans les actions chimiques, présente naturellement les plus grandes difficultés: nos connaissances sur ce sujet sont donc, par conséquent, encore bien limitées.

Egli si era dunque chiesto da dove potesse derivare questa superiore capacità degli organismi ed aveva indicato due possibilità.

A ce point de vue, il faut considérer en premier lieu les ferments ou enzymes. Ceux-ci sont, en effet, les principaux catalyseurs du monde organique et les résultats obtenus dernièrement font aisément pressentir ce qu'on peut légitimement espérer pour l'avenir.

Mais, outre les ferments, il y a un autre agent qui est de la plus grande importance, pour les plantes du moins, et dont l'influence sur les processus organiques mérite un étude profond: c'est la lumière.<sup>3</sup>

Sul secondo tema si era messo a lavorare per determinare se l'assorbimento della luce potesse causare reazioni chimiche in condizioni blande (sul primo tema, in particolare sulle glicosidazioni metaboliche indagherà negli ultimi anni di vita). In altri termini, lo scienziato definiva come obiettivo quella che oggi si chiama 'chimica verde' o 'sostenibile', nata da una quindicina d'anni ma ormai diventata una vera e propria branca della chimica, con propri giornali specialistici e istituti scientifici dedicati.<sup>4</sup> Il tema della chimica verde nasce dalla constatazione che la sintesi artificiale parte da prodotti di partenza non rinnovabili (il petrolio e gli altri com-

<sup>2</sup> Pubblicata in GIACOMO CIAMICIAN, *Sur les actions chimiques de la lumière*, «Bull. Soc. Chim. Fr.», Ser. IV, 1908, 4, pp. I-XXVII.

<sup>3</sup> CIAMICIAN, *op. cit.*, p. II.

<sup>4</sup> Si veda, ad esempio, PAUL T. ANASTAS and JAMES C. WARNER, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford, Oxford University Press, 1998.

bustibili fossili) che comunque vengono per la maggior parte usati per scopi diversi da quelli della sintesi, cioè appunto come combustibili per produrre energia. Le sintesi poi procedono per molti passaggi, ognuno dei quali richiede condizioni drastiche con l'uso di reagenti aggressivi non più recuperabili e comporta la formazione di sottoprodotti da smaltire. L'obiettivo della chimica verde è quello di individuare nuovi cammini sintetici, con il minor numero possibile di passaggi, che avvengano in condizioni blande, senza usare reagenti aggressivi e limitando gli scarti, partendo da risorse rinnovabili, ad esempio vegetali, invece che combustibili fossili.

Novant'anni prima che queste preoccupazioni si esplicitassero nella moderna società industriale, Ciamician sentì l'esigenza intellettuale di cercare una chimica più 'pulita'.

Il lavoro svolto di Ciamician e Silber rivelò infatti una serie di reazioni blande: si poteva, ad esempio, ossidare un alcool ad aldeide o chetone con aria per irraggiamento in presenza di chinone, anziché ricorrere ad acido nitrico; in queste condizioni polialcooli si trasformavano in zuccheri identici a quelli naturali e un passo più avanti gli zuccheri in osoni.

Si poteva ottenere la frammentazione di legami in  $\alpha$  a carbonili. La reazione era efficiente nei cicloalcanoni e poteva portare ad acidi alcanoidici ad alchenali. Riscoperti molti decenni più innanzi, questi processi sono ora noti come reazioni di Norrish. Eseguite in presenza di ossigeno portano alla scissione ossidativa a dare due acidi carbossilici, processo che per via termica si ottiene solo con permanganato a caldo. Oltre ad ossidazioni in condizioni blande si potevano ottenere anche riduzioni. Ad esempio, la dimerizzazione riduttiva di chetoni a pinacoli si poteva ottenere per irraggiamento in alcoli, anziché per trattamento con metalli, sostituendo così reagenti che avrebbero dato poi residui da smaltire con un reagente per eccellenza pulito come la luce.

La sintesi di nuove molecole per formazione di legami carbonio-carbonio era esemplificata dalla formazione di 3,4-dimetil-2,5-esandione per irraggiamento di 2-butanone in alcoli: un esempio, come ora comprendiamo, di accoppiamento radicalico che a Ciamician sembrava giustamente avere analogia con la condensazione aldolica, ma di nuovo senza l'uso di reagenti aggressivi. L'irraggiamento del carbone poi portava alla formazione di un anello ciclobutanico per cicloaddizione intramolecolare (come correttamente proposto da Ciamician, anche se provato in seguito, data la difficoltà di stabilire una struttura così inusuale con i mezzi dell'epoca), un esempio di 'economia' di sintesi, in quanto in un solo passaggio si causa una profonda trasformazione molecolare con la formazione di due legami carbonio-carbonio, realizzando un altro degli obiettivi della moderna chimica verde.

In realtà, il lavoro di questi scienziati presenta già tutte le reazioni principali dei carbonili attraverso lo stato tripletto, quelle che formano tuttora il gruppo principale delle reazioni fotochimiche studiate ed utilizzate in sintesi. Di più, Ciamician mette ben in evidenza appunto il valore sintetico di queste reazioni, che come ora comprendiamo forniscono per la prima volta un uso sintetico dei radicali al carbo-

nio.<sup>5</sup> È quindi possibile far sintesi chimica in maniera più pulita, ad esempio sfruttando la luce. Anzi, Ciamician coglie un altro importante aspetto della moderna ‘chimica verde’: è necessario avere a disposizione una fonte per le materie prime che differisca dal carbone (allora del tutto predominante, diremmo ora dal petrolio), perché tali risorse non sono rinnovabili e sono usate in gran parte non come punto di partenza per sintetizzare composti nuovi, ma per la semplice produzione di energia. Qui di nuovo, lo sfruttamento dell’energia solare ben si presta.

Come detto ancora nella conferenza a Parigi: «il se pourrait ainsi, que le problème de l’utilisation de l’énergie rayonnante solaire pût devenir intéressant d’une autre manière: quand toute la houille aura été brûlée dans nos prodigues industries, il sera peut-être nécessaire, même pour l’économie sociale, de recourir a l’exploitation de l’énergie de la lumière».<sup>6</sup> In una seguente conferenza tenuta a New York nel 1912,<sup>7</sup> notava che «modern civilization is the daughter of coal, for this offers to mankind the solar energy in its most concentrated form; that is, in a form in which it has been accumulated in a long series of centuries. Modern man uses it with increasing eagerness and thoughtless prodigality».

Tuttavia, le riserve di carbone non erano certe infinite, per cui era opportuno chiedersi a quali altre fonti di energia ci si potesse rivolgere. Menzionando tra le alternative anche l’energia collegata alla disintegrazione atomica, per cui allora non era disponibile un modo di sfruttamento accessibile, Ciamician giunge a considerare la luce solare e mette in evidenza come una superficie terrestre di soli 10000 chilometri quadrati riceva in un anno una quantità di energia luminosa corrispondente a tre volte quella fornita da tutto il carbone allora estratto nello stesso periodo; il deserto del Sahara riceveva in un giorno l’energia corrispondente a sei volte la produzione annua di carbone. E, naturalmente, si trattava di un flusso di energia costantemente disponibile per tutto il futuro pensabile, a differenza dei giacimenti fossili, e non costoso: che sarebbe successo invece all’economia mondiale, si chiedeva lo scienziato, se il prezzo dei combustibili fossili fosse improvvisamente aumentato?

Oltre che per l’energia, il problema si poneva per l’industria chimica, che allora cominciava a prendere un ruolo vitale nelle società sviluppate. A parte il capestro del prezzo, si trattava comunque della disponibilità delle materie prime: ad esempio lo schema industriale per la produzione dell’indaco aveva dovuto essere variato in modo da partire dal naftalene anziché, come prima immaginato, dal toluene, perché la seconda materia prima non era disponibile in quantità sufficiente.

<sup>5</sup> Per un resoconto più preciso delle reazioni fotochimiche descritte da Ciamician e Silber si veda ANGELO ALBINI, MAURIZIO FAGNONI, *Green chemistry and photochemistry were born at the same time*, «Green Chemistry», 6, 2004, pp. 1-6; VINCENZO BALZANI, MARIA TERESA GANDOLFI, *Le intuizioni di Giacomo Ciamician pioniere della chimica*, in *Giacomo Ciamician a Bologna*, Bologna, Lo Scarabeo Editrice, 2003, pp. 5-36.

<sup>6</sup> CIAMICIAN, *op. cit.*, p. II.

<sup>7</sup> Pubblicata in GIACOMO CIAMICIAN, *The photochemistry of the future*, «Science», 36, 1912, pp. 385-394.

Lo scienziato intravedeva un futuro in cui si potesse avere migliore sfruttamento delle risorse, in particolare della maggiore, quella su cui la natura stessa si basa, la luce solare. Nelle regioni in cui la vegetazione era ricca, la fotochimica avrebbe potuto esser lasciata alle piante, razionalizzando la coltivazione. Ad esempio, alberi che crescessero più in fretta, dando realtà al sogno di Faust ('und Bäume sind täglich neu begrünen!'), come si era già visto per la cellulosa per la carta, o come si sarebbe potuto pensare per la produzione di un combustibile ideale: «the production of organic matters may be largely increased, making use, of course, of suitable mineral fertilizers [...] The harvest, dried by the sun, ought to be converted, in the most economical way, entirely into gaseous fuel, taking care during this operation to fix ammonia which should be returned to the soil as nitrogenous fertilizer together with all the mineral substances contained in the ashes».<sup>8</sup>

D'altra parte, nelle regioni deserte e inadatte a qualsiasi coltivazione, si sarebbe dovuta usare la fotochimica artificiale. Questa avrebbe provveduto sia a fornire materiali di partenza, ad esempio convertendo acqua e biossido di carbonio in ossigeno e metano, o con la sintesi di ozono, triossido di zolfo, ammoniaca, ossidi di azoto, in un certo senso similmente a quanto le piante fanno riducendo l'anidride carbonica nella fotosintesi clorofilliana, sia alla sintesi fine, imitando quanto fanno le piante con la produzione di metaboliti secondari: «On the arid lands there will spring up industrial colonies without smoke and without smokestacks; forest of glass tubes will extend over plains and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place the photochemical process that hitherto have been the guarded secret of the plants».<sup>9</sup>

Non sembra sia necessario sottolineare quanto anticipatrici siano queste posizioni rispetto a quello che è diventato tema di pubblico dibattito cento anni dopo. Si potranno forse indicare alcune prospettive sul ruolo dello scienziato e la storia della scienza. L'attenzione odierna all'inquinamento prodotto dall'industria chimica nasce da una realtà ben evidente. Ciamician anticipa questa preoccupazione nel momento cruciale in cui la scienza ha già dimostrato che la sintesi chimica artificiale di prodotti eguali o sostituibili a quelli naturali è possibile ed ha tracciato le linee fondamentali della sintesi; per usare le parole di Cerruti,<sup>10</sup> la chimica ha già mostrato di essere 'bella e potente' (e Ciamician ha partecipato allo sforzo, in particolare con le estremamente innovative ricerche sul pirrolo). Tuttavia, l'industria chimica è solo all'inizio del suo sviluppo in grande scala. La preoccupazione ambientale dello scienziato è pertanto anticipatrice, anche se si basa naturalmente sui problemi di inquinamento causati da industrie sviluppatesi prima, come l'industria meccanica.

<sup>8</sup> CIAMICIAN, *The photochemistry* cit., p. 388.

<sup>9</sup> *Ivi*, p. 394.

<sup>10</sup> LUIGI CERRUTI, *Bella e potente. La chimica del Novecento fra scienza e società*, Roma, Editori Riuniti, 2003.

Cosa importante, Ciamician mette alla base della sua ricerca di una chimica verde prima di tutto uno stimolo intellettuale: la natura sa fare meglio, l'uomo deve arrivare ad imitarne l'economia di mezzi. In seguito, lo scienziato ravvisa un elemento morale nello sviluppo di una industria chimica compatibile con l'ambiente. Come affermò a New York, «life and civilization will continue as long as the sun shines! If our black and nervous civilization, based on coal, shall be followed by a quieter civilization based on the utilization of solar energy, that will not be harmful to progress and to human happiness».<sup>11</sup> Questo entusiasmo 'Belle Époque' per l'inesauribilità del progresso sociale ed industriale è saldamente basato sulla fiducia nella scienza. La storia ha mostrato, egli dice, che un progresso scientifico è condizione e si traduce in un processo industriale. Certamente egli pensava al grande sviluppo della chimica tedesca negli ultimi decenni dell'Ottocento, basato sulla stretta associazione tra ricerca accademica ed industriale, come esemplificato dalla straordinaria figura di Liebig. A questo proposito si può notare che, come riportato da Ciardi in questo stesso volume,<sup>12</sup> Borodin venendo a Pisa da Karlsruhe trovava laboratori altrettanto attrezzati di quelli tedeschi. Purtroppo però, alcuni anni dopo Ciamician non poteva accettare la proposta di Wilstätter (in seguito premio Nobel) che desiderava raggiungerlo a Bologna per proseguire le ricerche con lui, in quanto riteneva le attrezzature scientifiche bolognesi inadatte a chi avesse l'abitudine alla molto più ricca situazione tedesca. Ormai l'Italia stava staccandosi da una scienza in veloce sviluppo, ma Ciamician, come abbiamo visto, non perdeva la fiducia che lo sviluppo scientifico avrebbe consentito anche quello applicativo.

Non è qui il caso di rievocare la figura di Ciamician, ricordata in molte occasioni, anche in questa serie di convegni, e caratterizzata da un inusuale impegno verso le frontiere della chimica, che riteneva dovesse avere stretti contatti con la fisica da un lato e la biologia dall'altro. Certamente, la figura di questo scienziato si caratterizza per l'ampio respiro delle indagini affrontate e l'originalità dei temi e delle proposte che ne rende l'opera quasi profetica e lo hanno reso padre di due settori della chimica oggi molto significativi, fotochimica e chimica verde. Anche dal punto di vista didattico, la sua avventura intellettuale può essere un utile stimolo.

**Riassunto** – Nei primi anni del Novecento, Giacomo Ciamician pubblica, in collaborazione con Paul Silber, una serie di lavori su reazioni fotochimiche. Questo era il primo – e doveva restare per un quarantennio l'unico – sforzo coerente e sistematico per comprendere le azioni chimiche della luce. La motivazione che aveva spinto lo scienziato in questa dire-

<sup>11</sup> CIAMICIAN, *The photochemistry* cit., p. 394.

<sup>12</sup> Cfr. in questo volume M. CIARDI, *San Pietroburgo, Karlsruhe, Pisa: Aleksandr Porfirievič Borodin e la chimica italiana nell'età del Risorgimento*.

zione era l'insoddisfazione per la sintesi organica come si era venuta sviluppando negli ultimi decenni, che gli pareva giungesse a mirabili risultati con mezzi però troppo energici. Egli mirava invece a riprodurre le blande condizioni in cui le piante sintetizzano una così gran varietà di prodotti. Da un lato, il suo lavoro porta alla scoperta delle reazioni via tripletto dei composti carbonilici, le stesse che molto più tardi sarebbero state la base della fotochimica quando questa disciplina 'nasce' effettivamente con il riconoscimento del ruolo degli stati eccitati, e delle susseguenti reazioni dei radicali al carbonio. Dall'altra, con straordinario intuito anticipa l'ideazione, divenuta preoccupazione pressante in questi ultimi anni, di una sintesi in condizioni blande, non inquinanti, che meglio sfrutti le risorse naturali, prima di tutto la luce: quella che ora è chiamata 'chimica verde'.