

Chimica e Creatività

Vincenzo Balzani

Professore emerito, Alma Mater

Magnifico Rettore, autorità, gentili ospiti, colleghe, colleghi, studenti, signore e signori, buona sera.

Il titolo che ho dato al mio intervento può apparire un po' audace: per molti, Chimica è quell'orribile materia scolastica di cui ci si vanta di non aver mai capito nulla; per altri, Chimica significa sofisticazioni, inquinamento ed incidenti. Quindi, accostare Chimica a Creatività può apparire una provocazione. Qualcuno potrebbe dire: la Chimica ha già fatto abbastanza danni, non ti provare a crearne altri. Se si facesse un referendum con una sola domanda: *"Siete favorevoli ad abolire la Chimica?"*, senza alcun dubbio vincerebbe il SI'. Ma, mi dispiace, la Chimica non si può abolire, per il semplice fatto che tutto quello che c'è al mondo, attorno a noi e anche in noi, è Chimica!

Nel mio breve intervento vorrei spiegare perché le ricerche sulle macchine molecolari, di cui si è molto parlato dopo l'annuncio del premio Nobel 2016, sono realmente un settore di punta della Chimica e della Scienza tutta.

Chimica e creatività, dunque, con riferimento alle macchine molecolari; ma gli scienziati possono essere creativi? O lo sono solo gli artisti? Sì, è vero, spesso si pensa che uno scienziato sia una persona intelligente, ricco di idee originali: insomma, che sia un genio. Forse lo è, ma nel senso che intendeva Edison: *"Genius is one percent inspiration and ninety-nine percent perspiration"*. In effetti gli scienziati sono anzitutto gente che lavora sodo. L'idea creativa è un lampo: poi c'è da metterla in pratica.

Chimica e creatività, dunque. Ma cos'è la creatività? E' definita in molti modi, quasi tutti convergenti. Secondo Henri Poincaré *"Creatività è unire elementi esistenti con connessioni nuove"*. François Jacob ha scritto che *"La creatività nasce da associazioni, prima mai considerate, di cose già note. Creare è ricombinare"*. La definizione che più mi piace, però, è la seguente, che ho formulato modificando leggermente una famosa frase

di Albert Szent-Györgyi: *“La creatività consiste nel vedere ciò che tutti hanno visto e nel pensare ciò a cui nessuno ha mai pensato”*.

Per spiegare cosa sono le macchine molecolari, mi servirò di questi suggerimenti: farò una connessione, un paragone, fra due cose apparentemente non collegate: la Chimica e il linguaggio.

Le molecole

Gli elementi fondamentali del linguaggio sono le lettere raccolte nell'alfabeto (Figura 1). Gli elementi fondamentali della chimica sono gli atomi, raccolti nella tavola degli elementi, il sistema periodico. Nel linguaggio generalmente non si usano le lettere singolarmente prese, ma combinazioni di lettere (le parole). Ugualmente, nella chimica non sono importanti gli atomi separatamente presi, ma loro combinazioni: le molecole. Le molecole, dunque, sono le parole della Chimica.

Linguaggio

lettere (a, b, c, ..)

alfabeto

combinazioni di lettere:

parole (es.: bambino)

Chimica

atomi (H, C, O, ...)

tavola degli elementi

combinazioni di atomi:

molecole (es.: H₂O)

Le **molecole** sono
le **parole** della Chimica

Figura 1. Confronto fra la struttura del linguaggio e struttura della Chimica.

Nel linguaggio, ogni parola ha un ben preciso significato, un valore aggiunto rispetto all'insieme delle singole lettere che la compongono. Esempio: a, b, b, i, m, n, o; bambino. Allo stesso modo, ogni molecola ha proprietà specifiche e un'identità ben definita che rappresentano il valore aggiunto che la molecola ha rispetto all'insieme degli atomi che la costituiscono. Prendiamo, ad esempio, la molecola dell'acqua che

posso rappresentare con la formula H_2O , che indica da quali atomi è composta, oppure con $H-O-H$, che indica chi è legato a chi, oppure con un modellino tipo lego, come questo che ho in mano e che è mostrato nella Figura 2. Nella molecola gli atomi sono in relazione e dalla relazione emergono nuove proprietà, quelle specifiche della molecola, molto diverse dalle proprietà degli atomi che la compongono.

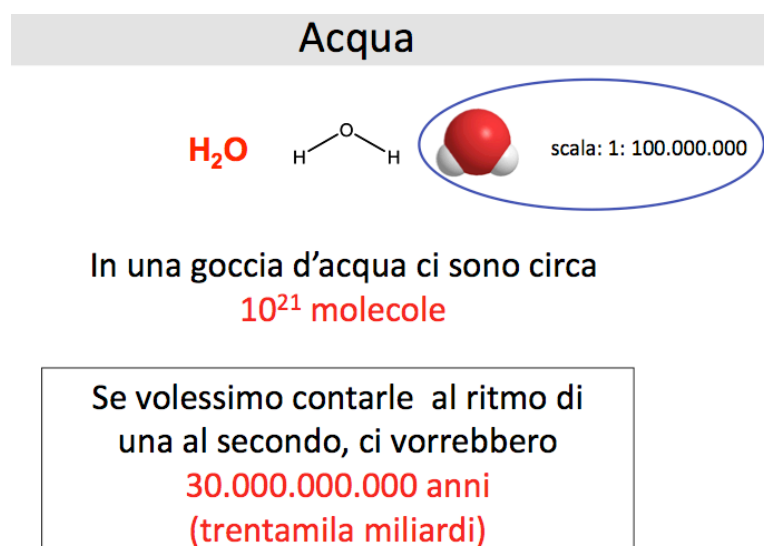


Figura 2. Le molecole dell'acqua.

E' bene notare che gli atomi, e quindi anche le molecole, sono oggetti molto piccoli: hanno dimensioni di miliardesimi di metro (1 miliardesimo di metro = 1 nanometro, 1 nm). Il modellino tipo lego della molecola d'acqua mostrato nella Figura 2 è in scala 1 a cento milioni. Quindi la sostanza che beviamo e che chiamiamo acqua è un insieme di tantissime molecole. Più in generale, qualsiasi "cosa" macroscopica che vediamo o tocchiamo è costituita da un numero enorme di "entità" piccolissime: le molecole. Per rendere meglio l'idea, in una goccia d'acqua ci sono 100 miliardi di miliardi di molecole H_2O ; per contarle al ritmo di una al secondo si impiegherebbero trenta mila miliardi di anni!

Ma chi ci crede? Eppure è vero! La scienza, spesso, va contro la comune intuizione: pone problemi. Li ha sempre posti: Goethe si opponeva all'uso del microscopio. Diceva che se c'era qualcosa che non si poteva vedere ad occhio nudo, non si doveva andarla a vedere,

perché evidentemente era nascosta per qualche buona ragione. E' esattamente il contrario di quanto pensa la scienza, che vuole vedere tutto. Oggi, infatti, con tecniche molto speciali si possono vedere o, meglio, si possono ottenere immagini anche di singole molecole.

Protagoniste della Chimica, dunque, sono le molecole: oggetti piccolissimi, ma caratterizzati da composizione, dimensione, struttura e forma (Figura 3) e quindi da proprietà specifiche tramite le quali hanno anche effetti diversi sugli organismi. Per cui accade che le molecole di caffeina ci tengono svegli, mentre le molecole di acido acetil salicilico abbassano la febbre.

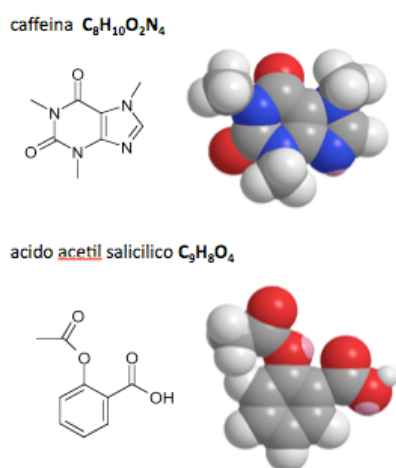


Figura 3. Formule chimiche e modelli delle molecole di caffeina e acido acetil salicilico.

I sistemi supramolecolari

Chiarito cosa sono le molecole, possiamo fare un passo avanti nel confronto chimica-linguaggio (Figura 4). Come ben sappiamo, il linguaggio non si ferma alle parole. Per esprimere un concetto è necessario usare combinazioni di parole, cioè una frase. Allo stesso modo la Chimica non si ferma alle molecole. Per avere proprietà interessanti, per compiere funzioni utili è necessario combinare fra loro più molecole in modo da ottenere sistemi complessi, supramolecolari: se le molecole sono le parole della Chimica, i sistemi supramolecolari sono le frasi della Chimica.

Linguaggio

lettere (a, b, c, ...)

parole (es.: bambino)

combinazioni di parole:

frasi (es.: il bambino
va in bicicletta)

Chimica

atomi (H, C, O, ...)

molecole (es.: H₂O)

combinazioni di molecole:

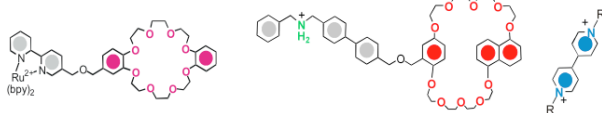
sistemi supramolecolari
(es.: prossima figura)

I sistemi supramolecolari sono
le frasi della Chimica

Figura 4. Seconda parte del confronto fra la struttura del linguaggio e quella della Chimica.

Per capire meglio cos'è un sistema supramolecolare, consideriamo le tre molecole mostrate in Figura 5; queste molecole, quando sono messe in soluzione, si associano spontaneamente per dare un sistema supramolecolare.

tre molecole diverse:



sistema supramolecolare

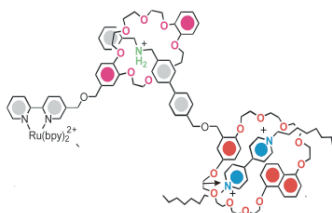


Figura 5. L'associazione fra molecole dà origine a sistemi supramolecolari.

Possiamo approfondire questo concetto, sempre sfruttando il paragone col linguaggio. Le parole necessarie per costruire una frase che abbia senso compiuto vengono scelte e messe in ordine, da chi scrive o da chi parla, secondo le regole del linguaggio. Nella frase *il bambino va in bicicletta*, il deve "interagire" (essere davanti a) *bambino* e *in* deve "interagire" con *bicicletta*. Usando termini informatici, si può dire che ogni parola

contiene elementi di informazione, tramite i quali interagisce o non interagisce con altre parole. Nelle frasi, quindi, dalla combinazione degli elementi di informazione portati da ogni parola, emergono significati che non sono e non possono essere presenti nelle singole parole che le compongono. Analogamente, nei sistemi supramolecolari dalla combinazione degli elementi di informazione portati da ogni molecola emergono proprietà che non sono e non possono essere presenti nelle singole molecole che li compongono. Accade così che, nel sistema supramolecolare mostrato in Figura 5, quando un fotone colpisce il componente molecolare di sinistra (un complesso di Rutenio) viene espulso un elettrone che si va a collocare sul componente di colore azzurro a destra, cosa che non può accadere quando le tre molecole sono separate. Questa, appunto, è una delle proprietà emergenti.

La miniaturizzazione

Prima di parlare in modo esplicito di dispositivi e macchine molecolari, è opportuno introdurre il concetto di miniaturizzazione. La Figura 6 mostra, sulla sinistra, il primo computer elettronico (1944): era grande come un appartamento, pesava 30 tonnellate, aveva 19.000 valvole (dispositivi che i giovani non conoscono), consumava 200.000 W e ogni mezz'ora si rompeva. I computer di oggi sono enormemente più piccoli, più leggeri, più affidabili, hanno milioni di transistor e consumano molto meno.

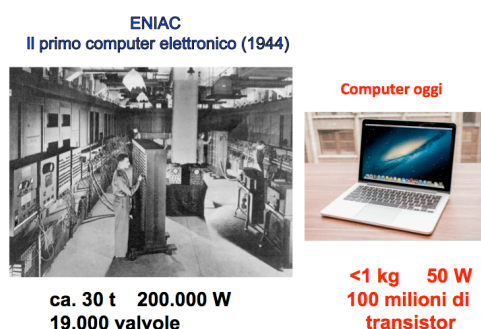


Figura 6. Computer di ieri e di oggi

Come è avvenuta questa rivoluzione? Attraverso la miniaturizzazione, il passaggio da circuiti elettrici macroscopici a microcircuiti (1 micron = 1 milionesimo di metro) (Figura

7). Un'ulteriore miniaturizzazione "dall'alto" fino a giungere a livello dei nanometri (miliardesimi di metro) presenta difficoltà. E' più facile arrivarci "dal basso", partendo dalle molecole, che sono già di per sé oggetti nanometrici.

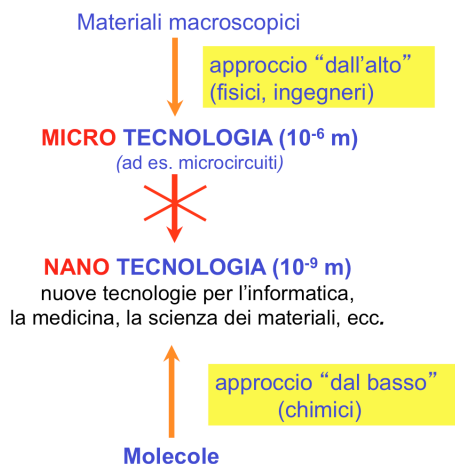


Figura 7. Miniaturizzazione dall'alto (top down) e dal basso (bottom up)

In effetti i chimici, oggi, sono molto bravi a mettere assieme molecole diverse per formare sistemi supramolecolari. Un esempio un po' singolare è quello mostrato in Figura 8. Combinando una molecola a forma di calice (calixarene) e una molecola a forma di pallone da calcio (fullerene) si è ottenuto un sistema supramolecolare che richiama come forma la Coppa del Mondo di calcio.

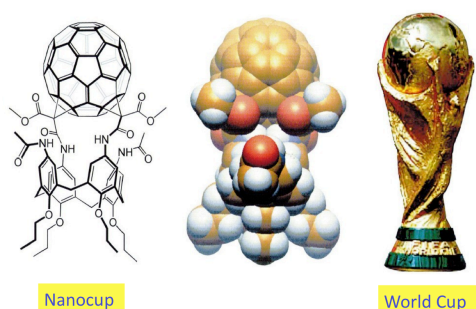


Figura 8. Un curioso sistema supramolecolare.

E' un oggetto nanometrico curioso, forse bello; certamente inutile. Se si vogliono fare cose utili, è necessario che i componenti molecolari abbiano proprietà chimiche e fisiche

ben precise in modo che nel sistema supramolecolare, grazie all'interazione fra le caratteristiche dei singoli componenti, emergano proprietà che permettano al sistema di svolgere una funzione interessante (Figura 9). In tal modo la Chimica supramolecolare diventa Ingegneria molecolare e, se fa cose di interesse applicativo, diventa Nanotecnologia.

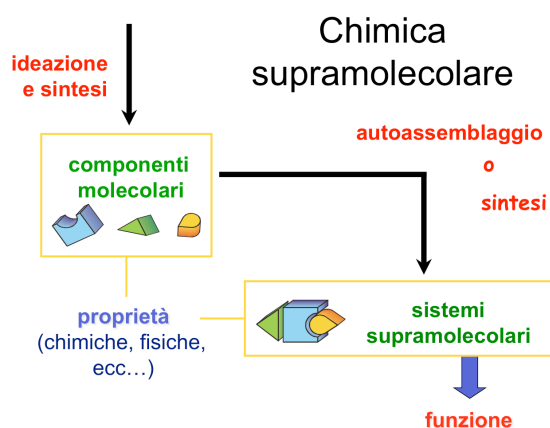


Figura 9. Sistemi molecolari capaci di svolgere una funzione.

Dispositivi e macchine molecolari

In sostanza, oggi i chimici possono lavorare allo stesso modo degli ingegneri, con la differenza che gli ingegneri usano componenti macroscopici, mentre i chimici utilizzano componenti molecolari (nanometrici) (Figura 10).

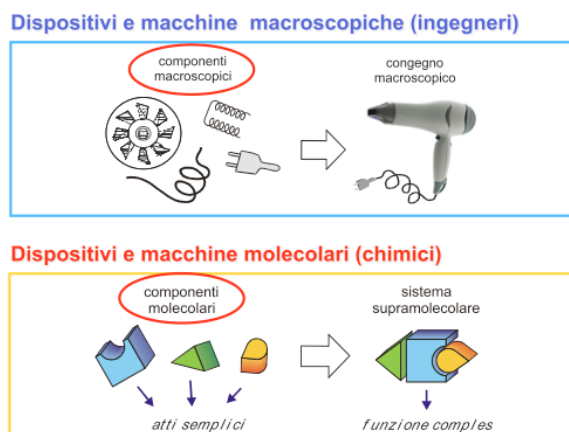


Figura 10. Analogia fra il lavoro di un ingegnere e quello di un chimico per la costruzione di dispositivi o macchine.

Nel mondo macroscopico un dispositivo o una macchina è un oggetto materiale che usa energia per svolgere una funzione, cioè un “lavoro”, che può essere un movimento meccanico o l’elaborazione di un segnale. L’energia fornita può essere chimica, elettrica o luminosa, come illustrato nella Figura 11.



Figura 11. Esempi di macchine o dispositivi del mondo macroscopico che utilizzano rispettivamente energia chimica, elettrica e luminosa.

Il concetto di macchina o dispositivo si può estendere al mondo nanoscopico, dove l’oggetto materiale dovrà essere un sistema supramolecolare capace di utilizzare energia (chimica, elettrica o luminosa) per svolgere una funzione (ad esempio, una reazione chimica, un segnale o un movimento meccanico) (Figura 12). Per molti motivi il modo migliore di fornire energia a un sistema supramolecolare è mediante la luce. Con un fotone di adatta frequenza si può, infatti, far giungere energia ad uno specifico componente di un sistema supramolecolare senza perturbare gli altri componenti e senza “toccare” (e quindi senza “sporcare”) in alcun modo il sistema.

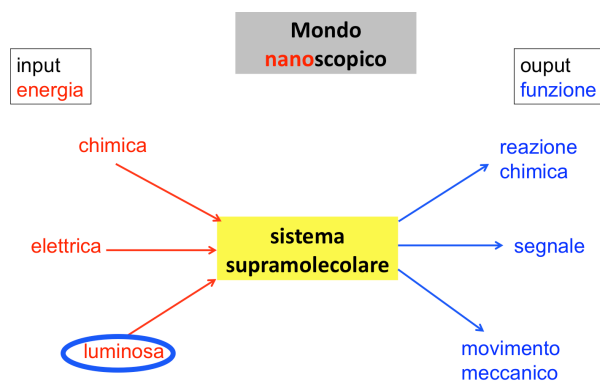


Figura 12. Fornendo energia è possibile far compiere una funzione a sistemi supramolecolari opportunamente progettati.

I dispositivi e le macchine molecolari sono dunque sistemi supramolecolari progettati per svolgere una funzione in conseguenza di uno stimolo energetico.

La Figura 13 mostra la copertina delle edizioni inglese e cinese dell'unico testo finora disponibile su dispositivi e macchine molecolari, adottato in università di tutto il mondo.



Figura 13. Testo che riporta i concetti fondamentali e numerosi esempi di dispositivi e macchine molecolari.

I dispositivi e le macchine molecolari si possono dividere in due categorie, a seconda che la funzione svolta consista nell'elaborare segnali o nel provocare movimenti meccanici. Per ragioni di spazio riporteremo solo alcuni degli esempi più significativi.

Dendrimeri

Sono sistemi supramolecolari ramificati che possono svolgere due funzioni: antenne per la raccolta dell'energia solare e dispositivi per modificare la frequenza della luce; trovano applicazioni, rispettivamente, nella fotosintesi artificiale e come sensori luminescenti. Nello schema di Figura 14 (parte sinistra) sono evidenziate con colori diversi i tre tipi di componenti molecolari del sistema. L'energia luminosa assorbita dalle 32 molecole periferiche viene trasferita alle 8 molecole intermedie e successivamente alla molecola centrale, che emette luce di frequenza diversa.

Dendrimeri: sistemi supramolecolari ramificati

● ● ● molecole di tre tipi

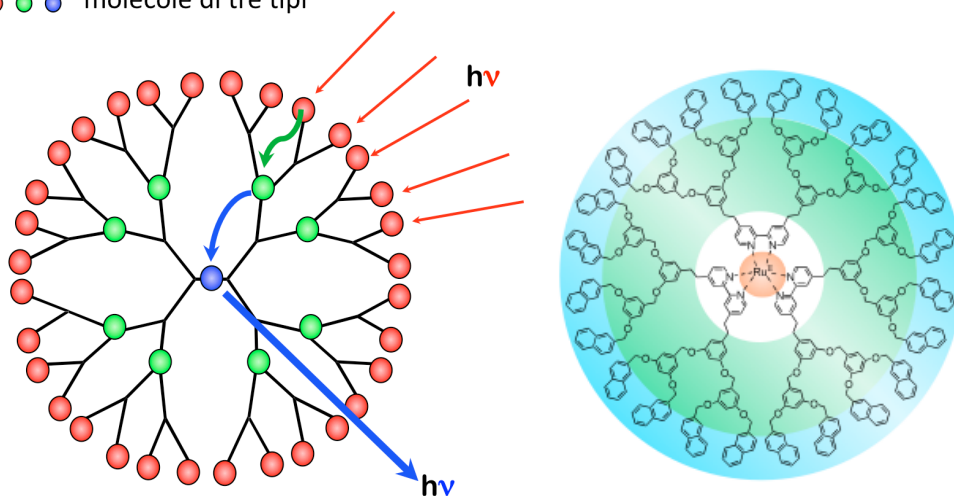


Figura 14. A sinistra lo schema e il modo di funzionare di un dendrimero. A destra un dendrimero reale che si comporta nel modo schematizzato a sinistra.

Presa-spina

Presa-spina è un dispositivo molto usato nel mondo macroscopico. Per costruire un simile sistema a livello molecolare è necessario sintetizzare anzitutto due molecole di adatta struttura, poi è necessario trovare un modo reversibile per connetterle e separarle e, infine, disporre di un segnale che viene trasmesso dalla spina alla presa quando le due molecole sono connesse. I componenti utilizzati e lo schema di funzionamento sono illustrati nella Figura 15.

Presa/spina molecolare

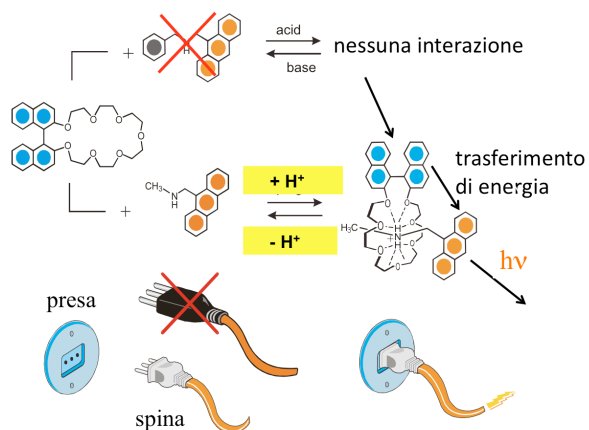


Figura 15. Sistema presa/spina molecolare per il trasferimento di un segnale luminoso.

Connessione e separazione di spina e presa sono ottenute mediante input acido/base. Quando presa e spina sono connesse, l'assorbimento di luce del componente presa causa emissione di luce dal componente spina. E' stata fatta anche una versione del sistema presa/spina molecolare dove il trasferimento riguarda elettroni anziché segnali luminosi.

Basandosi sugli stessi concetti è stata costruita anche una prolunga molecolare.

Ascensore molecolare

L'ascensore molecolare è stato costruito a partire dai due componenti mostrati in Figura 16. Uno di essi è formato da tre fili molecolari uguali, congiunti. Su ogni filo ci sono due unità che hanno, in grado diverso, la stessa proprietà: sono elettroni accettori. L'altro componente è costituito da tre anelli molecolari uguali, congiunti, ciascuno avente caratteristiche di elettroni donatore. In soluzione, il tris-filo e la piattaforma formata dai tre anelli si assemblano spontaneamente e i tre anelli vanno a circondare le unità situate nella parte "alta" dei tre fili perché queste hanno carattere elettrone accettore più spiccato delle tre unità nella parte "bassa". Una volta che il sistema si è auto assemblato, mediante sintesi chimica si posizionano gruppi molto ingombranti nelle estremità dei tre fili per evitare che gli anelli possano sfilarsi.

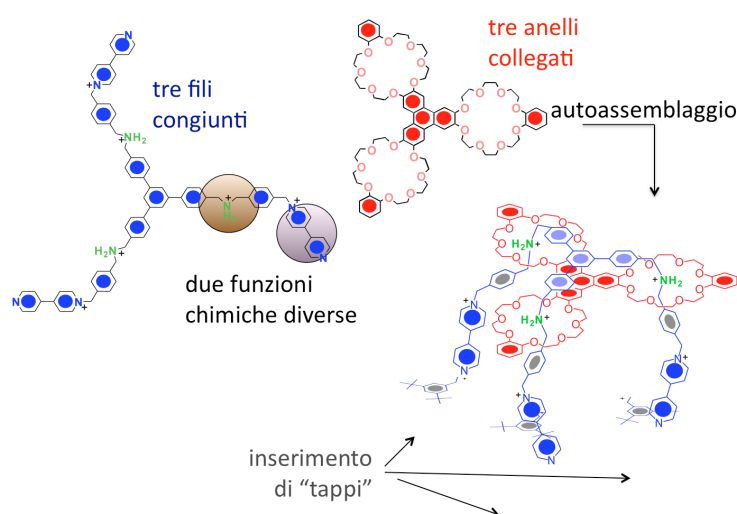


Figura 16. Costruzione dell'ascensore molecolare.

La Figura 17 mostra un modello tipo lego del sistema supramolecolare così ottenuto e anche una sua rappresentazione schematica dalla quale appare chiaramente la localizzazione iniziale della piattaforma.

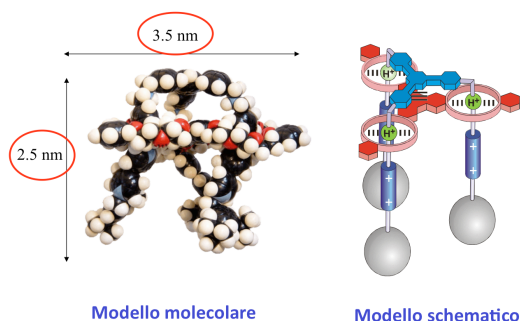


Figura 17. Dimensioni e modello della struttura dell'ascensore molecolare.

La Figura 18 nella parte alta mostra che per aggiunta di una base si possono togliere ioni H^+ agli atomi di azoto (N) che si trovano nella parte “alta” dei tre fili, disattivando così l'interazione con i tre anelli elettron donatori che li circondano. In questa nuova situazione, i tre anelli preferiscono interagire con le unità nella parte “bassa” dei fili. La piattaforma quindi “scende”; poi può essere fatta “risalire” mediante aggiunta di acido, che ripristina la situazione iniziale. Studi dettagliati hanno mostrato che in realtà i tre anelli non scendono (e non salgono) simultaneamente, ma in successione, inclinando la piattaforma.

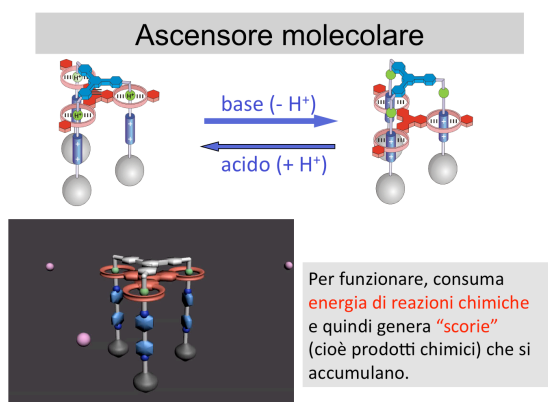


Figura 18. La parte alta mostra il funzionamento dell'ascensore molecolare in seguito all'aggiunta di base e di acido. In basso a sinistra è mostrato un fotogramma di uno schema animato.

Come è sottolineato nella Figura 18, l'energia per il movimento è fornita da reazioni chimiche (aggiunte di base/acido) che, ovviamente, generano “scorie”, come accade anche nelle macchine del mondo macroscopico alimentate da energia chimica (ad esempio, nei motori a combustione interna). Ci siamo chiesti, allora, se fosse possibile generare un movimento meccanico in un sistema supramolecolare senza formazione di scorie. La lunga esperienza nel campo della fotochimica ci ha suggerito di utilizzare un sistema alimentato dalla luce.

Nanomotore alimentato dalla luce solare

Siamo partiti dallo schema semplice mostrato in Figura 19. Poi, come diceva Edison, al lampo dell'ispirazione ha fatto seguito un lungo periodo di duro lavoro.

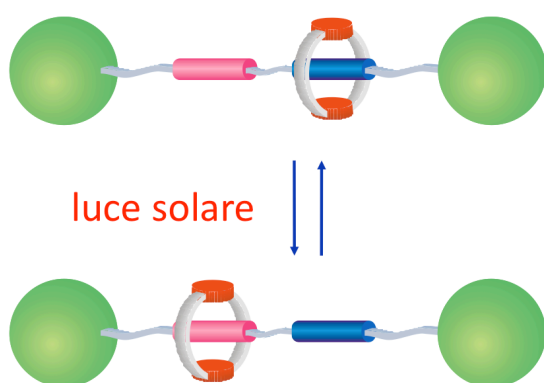


Figura 19. Schema dell'idea di un nano motore a energia solare.

Quale tipo di reazione fotochimica usare? Quali componenti molecolari scegliere? In che ordine collegarli? Quali interazioni sfruttare? Dopo molte discussioni e ripensamenti abbiamo scelto il sistema illustrato nella Figura 20. Il “filo” del nano motore è formato da cinque componenti che, da destra a sinistra, sono: un gruppo ingombrante che impedisce all'anello di sfilarsi; due componenti (azzurro e rosso nella figura) che hanno, in grado diverso, la stessa proprietà: sono elettroni accettori (il più forte è il componente azzurro e quindi l'anello, che è un elettrone donatore, inizialmente sta attorno a questo

componente); uno spaziatore rigido (arancione) e, all'estrema sinistra, un complesso Rutenio-tris-dipiridina (verde).

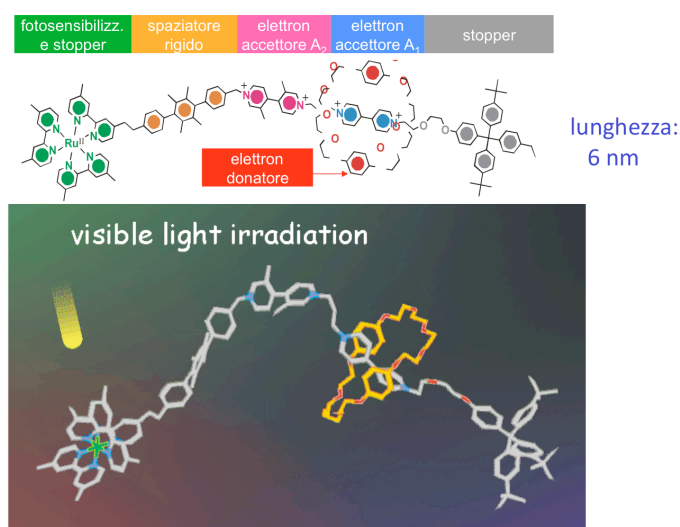


Figura 20. Nanomotore molecolare alimentato da energia solare. Parte alta: il sistema supramolecolare usato. In basso: un fotogramma di uno schema di animazione.

Il complesso di Rutenio è l'elemento più importante: quando assorbe un fotone di luce visibile espelle un elettrone che va sul componente più elettrone accettore, quello azzurro, attorno al quale si trova l'anello. Con l'arrivo dell'elettrone questo componente perde le sue proprietà di elettrone accettore, così che l'anello passa sul componente rosso. A questo punto, però, l'elettrone, che si era trasferito in seguito all'eccitazione fotonica dal complesso di Rutenio all'elettrone accettore azzurro, torna indietro sul complesso di Rutenio così che si ripristinano le proprietà di elettrone accettore del componente azzurro e, di conseguenza, l'anello torna alla sua posizione iniziale. Il complesso di Rutenio è ora in grado di assorbire un altro fotone iniziando così un nuovo ciclo. Il sistema supramolecolare sopra descritto è quindi in grado di convertire l'energia luminosa del sole in movimento meccanico a livello molecolare.

Come sopra descritto, tale sistema opera in quattro fasi che *formalmente* corrispondono alle quattro fasi di un motore a scoppio macroscopico, con il quale peraltro non c'è nessun'altra analogia: 1. Iniezione del carburante (fotone) e combustione (trasferimento di un elettrone); 2. Spostamento del pistone (anello); 3.

Scarico (ritorno dell'elettrone sul complesso di rutenio); 4. Ritorno del pistone (anello) nella situazione iniziale.

Questa ricerca ha avuto molta risonanza nel mondo scientifico internazionale e anche sulla stampa italiana dove, con le solite esagerazioni, si è molto insistito sulle sue caratteristiche di motore a 4 tempi alimentato dalla luce (Figura 21)

Ecco il motore perfettamente ecologico
Per ora è una molecola, ma crescerà

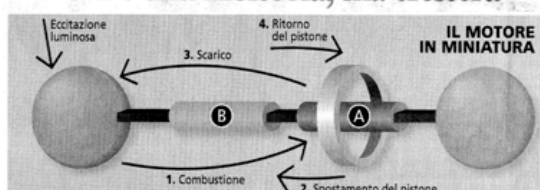


Figura 21. Ritagli di commenti di stampa sul nano motore.

Riflessioni finali

Prima di chiudere vorrei fare un breve accenno ad un argomento molto importante. Prendo lo spunto dal libro sopra menzionato su dispositivi e macchine molecolari (Figura 13), nel quale abbiamo fatto una cosa del tutto inusuale: dopo aver descritto in 16 capitoli tutti gli aspetti scientifici e tecnologici di questa branca della scienza, abbiamo aggiunto un altro capitolo, il 17^{mo} (Figura 22), come capitolo finale, nel quale abbiamo discusso il ruolo della scienza e degli scienziati nel nostro mondo così complesso e così fragile. Il perché di questa aggiunta l'abbiamo spiegato nell'introduzione del capitolo (Figura 22): *“Questo è un libro scientifico, che tratta essenzialmente scienza di base.*

Quindi poteva (qualche lettore dirà: doveva) finire col capitolo precedente. Ma, oggi, può la scienza essere trattata come argomento separato, neutrale, asettico? Può uno scienziato ignorare i problemi della società e isolarsi in una torre d'avorio? Noi pensiamo di no. Noi pensiamo che ci sia molto bisogno di discutere il ruolo della scienza e degli scienziati nella società e crediamo che un libro scientifico offra un'opportunità, per farlo, che non deve andare perduta”.



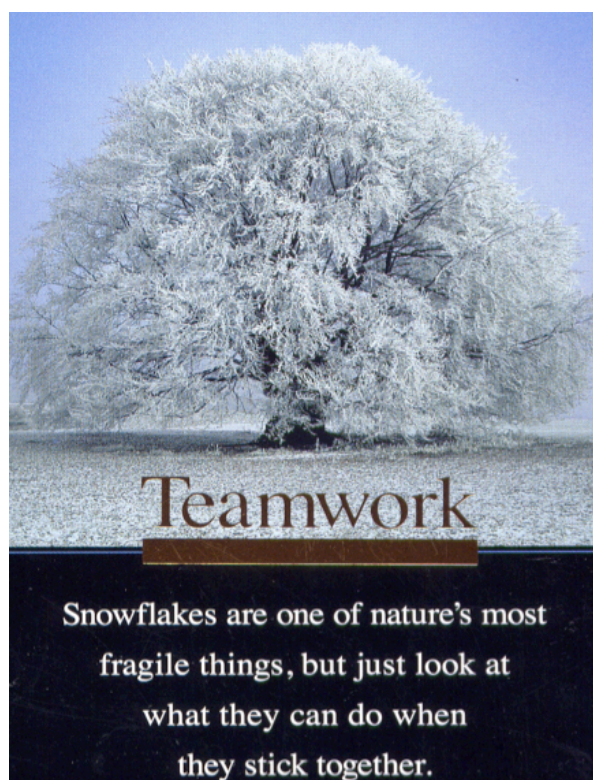
Figura 22. Introduzione del cap. 17 del testo “Molecular Devices and Machines”.

In questo capitolo finale abbiamo così discusso la relazione fra scienza e società, con particolare riferimento alle limitate risorse del pianeta, al modello di sviluppo insostenibile, alle crescenti disuguaglianze, all’etica e alla solidarietà. Nei libri scientifici non si parla mai di questi argomenti. Noi l’abbiamo fatto per ricordare, anzitutto a noi stessi, poi a tutti i nostri colleghi, che la Scienza va usata per la pace e non per la guerra, per custodire il pianeta su cui viviamo e non per distruggerlo, per ridurre e non per aumentare le disuguaglianze fra paesi ricchi e paesi poveri e per fare patti e non per creare contrasti fra le generazioni. Tutte cose che sappiamo bene, ma delle quali forse non parliamo abbastanza ai nostri studenti e tanto meno alla gente che, dagli scienziati,

vorrebbe sentire pareri autorevoli e ricevere messaggi chiari. Forse è ora di incominciare a farlo, con più forza.

Un grazie speciale

Infine, voglio mostrarvi questa bella immagine:



Il titolo è: lavoro di gruppo. Sotto c'è scritto: *"I fiocchi di neve sono una delle cose più fragili della natura; ma guardate cosa possono fare quando si stringono insieme"*. E' un'immagine bellissima dei regali che ho ricevuto e per i quali voglio ringraziare la Divina Provvidenza e le tante persone che mi circondano col loro affetto, ad iniziare dalla mia famiglia. Un grazie particolare va poi ai colleghi e agli studenti del Gruppo di Fotochimica e Chimica Supramolecolare che hanno lavorato con me in tutti questi anni e che mi hanno spinto così in alto da permettermi di parlare qui, davanti a voi, questa sera.

Grazie per l'attenzione con cui mi avete ascoltato.