

Marco Garavelli
Dipartimento di Chimica
"G. Ciamician"
Università di Bologna
marco.garavelli@unibo.it



CONTROLLO DELLA REATTIVITÀ FOTOCHIMICA IN CROMOFORI RETINALICI

Un modello computazionale accurato e realistico del cromoforo responsabile della visione ha permesso di capire quali sono gli importanti effetti ambientali nel controllo della reazione fotochimica e come questi possono essere sfruttati per accelerare, migliorare, o addirittura bloccare il processo.

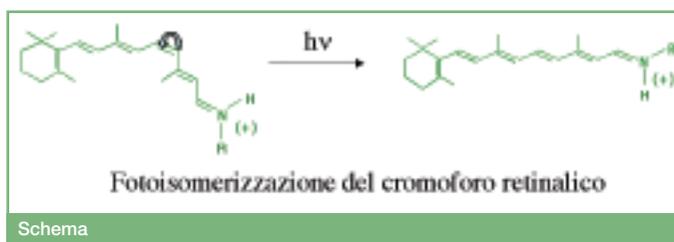
La maggior parte dell'energia ricevuta dalla Terra proviene dal Sole sotto forma di radiazione elettromagnetica. Non sorprende perciò il fatto che la luce solare possa promuovere molte delle reazioni chimiche vitali della nostra biosfera. Tra queste, le reazioni fotochimiche che avvengono all'interno del nostro occhio (che ci permettono di vedere luce, oggetti e colori) hanno rivestito un ruolo fondamentale nell'evoluzione e nell'adattamento della nostra specie all'ambiente circostante [1]. Esse sfruttano la capacità del cromoforo retinico, contenuto nei fotorecettori rodopsinici, di dare fotosomerizzazioni *cis-trans* estremamente efficienti, convertendo

l'energia radiativa assorbita in energia cinetica in una scala di tempi *ultraveloce* (inferiore al picosecondo) (Schema) [2].

L'uso di tali sistemi per nuove applicazioni tecnologiche (ad esempio, per lo sviluppo di nuovi materiali utilizzabili per la costruzione di retine artificiali, nuove memorie ottiche, schermi solari, etc.) [3] è ora oggetto di approfonditi studi scientifici. Tuttavia, per poter progettare, utilizzare e controllare questi congegni mole-

colari, è necessario conoscere i principi e i meccanismi che regolano il loro comportamento. In quest'ultimo decennio, la *Fotochimica Computazionale* [4] ha dimostrato d'essere un ottimo supporto interpretativo alle moderne tecniche sperimentali, ma anche un valido strumento d'indagine e predizione. In particolare, strategie e strumenti computazionali diversi possono ora essere usati come un vero e proprio *spettrometro virtuale*, che

permette di descrivere la reattività di un dato cromoforo e di caratterizzarne il movimento molecolare fotoindotto *dall'assorbimento del fotone* (cioè la fotoeccitazione iniziale) *alla formazione del fotoprodotto*.



Alla memoria del Prof. Fernando Bernardi



Il gruppo di ricerca autore del lavoro è all'avanguardia in campo internazionale nello sviluppo della teoria delle reazioni fotochimiche. Questo è solo l'ultimo di una serie di risultati nell'ambito di un progetto avviato oltre dieci anni fa, il cui obiettivo è la comprensione dettagliata, attraverso tecniche computazionali, dei processi fotochimici che caratterizzano il comportamento dei fotorecettori biologici (come, ad esempio, i fotorecettori responsabili della visione nei mammiferi). In particolare, la ricerca premiata con il Premio 'Primo Levi' è apparsa sul *JACS* (2004, **126**, 16018) e sulla prestigiosa rivista *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America* (*PNAS*, 2005, **102**, 6255), ed è stata coordinata dallo scrivente in collaborazione con Alessandro Cembran, Massimo Olivucci dell'Università di Siena e Fernando Bernardi, scomparso recentemente.

A lui, pioniere della fotochimica teorica computazionale italiana, che ha saputo intuire con largo anticipo le enormi potenzialità applicative di questa affascinante disciplina, è dedicato questo articolo e va la più profonda e sentita riconoscenza di chi scrive. Infatti, è proprio attraverso le sue lezioni e la lettura dei suoi primi lavori scientifici che è nato l'interesse di chi scrive per i fenomeni fotochimici e fotofisici nelle molecole organiche.

Oltre che un maestro e un punto di riferimento, con lui è venuto a mancare un caro amico, che ha sempre saputo unire al talento scientifico, rare doti umane di correttezza, gentilezza e signorilità.

È con un'enorme tristezza nel cuore che scrivo queste poche righe in onore alla sua memoria, con la convinzione che i frutti del suo lavoro segneranno per lungo tempo ancora l'evoluzione di questa disciplina.

Con affetto

Marco Garavelli

Recentemente, utilizzando tali tecniche, abbiamo dimostrato come la fotochimica del cromoforo retinico sia guidata da punti, noti come *intersezioni coniche*, dove stato elettronico fondamentale S_0 e stato eccitato S_1 si incontrano. Tali punti, che promuovono un decadimento non-radiativo estremamente veloce ed efficiente su S_0 , sono accessibili attraverso un cammino reattivo energeticamente favorito (cioè senza barriere, vedi Fig. 1a) che comporta la rotazione di 90° di uno dei doppi legami C=C interni del cromoforo [5].

Tuttavia, questi studi computazionali sono stati inizialmente effettuati *in vacuo* (cromoforo isolato), mentre è noto come l'ambiente circostante possa influire sulle proprietà fotochimiche e fotofisiche del sistema. Si è perciò affrontato questo aspetto, iniziando a studiare l'interazione del cromoforo con cariche esterne. Infatti, il cromoforo retinico è di natura cationica e la sua interazione con il controione può, fra le altre cose, giocare un ruolo chiave nel determinare l'effetto dell'ambiente. In particolare, lo stimolo per uno studio di questo tipo, nasce dall'idea di poter

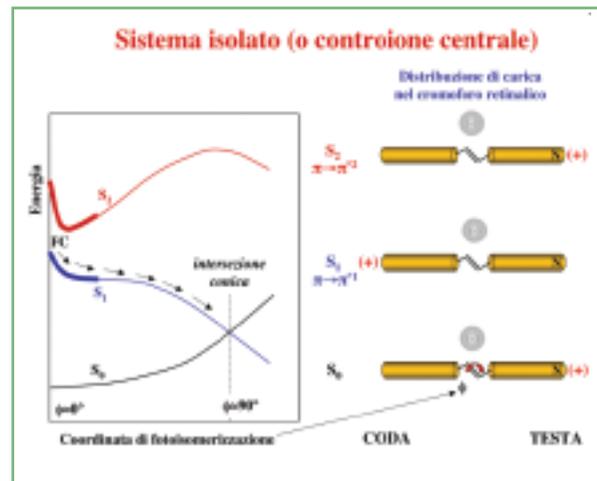


Fig. 1a

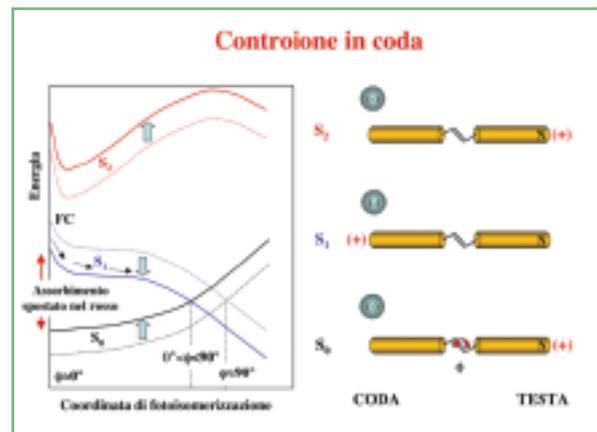


Fig. 1b

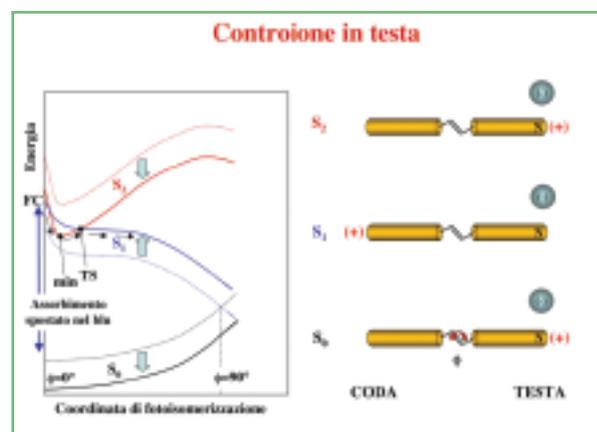


Fig. 1c

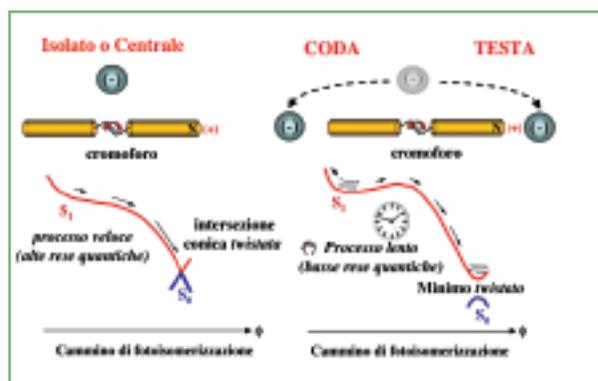


Fig. 2

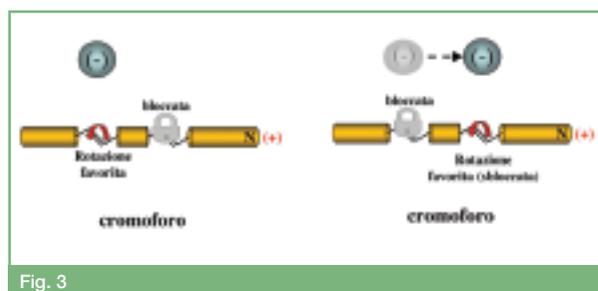


Fig. 3

controllare l'efficienza del processo fotochimico modulando la stabilità relativa degli stati elettronici coinvolti attraverso la posizione del controione anionico esterno. Questa intuizione ha origine dall'analisi delle proprietà elettroniche degli stati: mentre su

ricca: centrale, di coda e di testa).

Applicando calcoli quantomeccanici *ab-initio* estremamente accurati, si è potuto dimostrare come, in funzione della posizione del controione esterno, si possa efficacemente controllare la reazione di fotoi-

soimerizzazione, accelerandola, migliorandola, o addirittura bloccandola.[6] In particolare, si è visto come sia possibile (a) operare una modulazione spettrale dell'energia d'assorbimento sia verso il blue (Fig. 1c) che verso il rosso (Fig. 1b), (b) controllare l'efficienza del decadimento non-radiativo e la velocità della fotoisomerizzazione (Fig. 2) e infine (c) controllare la stereospecificità del processo (Fig. 3). Mentre la modulazione nello spettro d'assorbimento può suggerire il meccanismo con cui avviene in natura la visione dei colori, questi risultati mostrano anche come, all'interno del fotorecettore, possa essere attivo un meccanismo di catalisi elettrostatica, che rende la fotoisomerizzazione di gran lunga più veloce, efficiente e selettiva di quella osservata nel cromoforo in solvente. Infine, questa ricerca apre la strada alla progettazione di molecole artificiali che riproducono il comportamento del sistema naturale, chiarendo aspetti chiave nel controllo del processo fotochimico e fornendo alcune linee guida per un design razionale di congegni molecolari fotosensibili basati sul retinale.

S_0 la carica positiva è localizzata prevalentemente sulla testa azotata del sistema, su S_1 (che è uno stato a trasferimento di carica) essa è migrata verso la coda della catena polienica, in direzione dell'anello β -iononico. Quindi, fissata la posizione della carica esterna, l'effetto che si avrà su S_1 sarà di segno opposto rispetto a quello su S_0 , e diventerà perciò possibile modulare il divario energetico fra gli stati elettronici giocando con la posizione del controione. Gli effetti che si possono così avere sono qualitativamente riassunti in Fig. 1 (per tre posizioni tipo della contro-

ca: centrale, di coda e di testa). Applicando calcoli quantomeccanici *ab-initio* estremamente accurati, si è potuto dimostrare come, in funzione della posizione del controione esterno, si possa efficacemente controllare la reazione di fotoi-

Bibliografia

- [1] R. Needleman, in CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, W.M. Horspool, P.-S. Song (Eds.), Boca Raton, FL, CRC Press, 1995, 1508.
- [2] R. Mathies, J. Lugtenburg, in Molecular Mechanism of Vision, D.G. Stavenga, W.J. DeGrip, E.N.J. Pugh (Eds.), New York, Elsevier Science Press, 2000, 55.
- [3] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 4139.
- [4] Computational Photochemistry (Theoretical and Computational Chemistry), Vol. 16, M. Olivucci (Ed.), Elsevier, 2005.
- [5] R. Gonzalez-Luque, M. Garavelli, F. Bernardi, M. Merchán, M.A. Robb, M. Olivucci, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2000, **97**, 9379.
- [6] A. Cembran, F. Bernardi, M. Olivucci, M. Gravelly, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16018.

Tuning Photochemical Reactivity in Retinal Chromophores

ABSTRACT 

Accurate computations for a realistic retinal chromophore model show a crucial role of environment effects in tuning its photochemical reactivity, allowing a control in the efficiency and stereochemistry of the photoisomerization process. This information may be helpful in the future design of artificial photoswitchable devices mimicking the behaviour of the biological system.