

# IN RICORDO DI

## PAOLO MIRONE



Lo scorso 9 gennaio si è spento, dopo una lunga malattia, Paolo Mirone, professore emerito dell'Università di Modena. Le sue attività accademiche e scientifiche e il suo impegno nella didattica e divulgazione della Chimica sono state talmente intense che conviene ricordarle separatamente anche se sono strettamente interconnesse. Paolo Mirone iniziò la sua carriera accademica nel 1952 come assistente di Chimica Fisica nella

Facoltà di Scienze dell'Università di Bologna. Nel 1965 venne nominato professore straordinario di Spettroscopia Molecolare nella Facoltà di Scienze dell'Università di Modena e dal 1968 al 1998 ha occupato la Cattedra di Chimica Fisica nella stessa Facoltà. Negli ultimi due anni della sua carriera di professore universitario chiese ed ottenne l'insegnamento di Chimica Generale ed Inorganica per le matricole del corso di laurea in Chimica. Egli desiderava infatti introdurre, attraverso la sua pluridecennale esperienza di docente e la profonda conoscenza della chimica, i giovani studenti ai concetti fondamentali della chimica anche dal punto di vista del loro sviluppo storico. Paolo ha ricoperto numerose cariche accademiche, fra cui: Direttore dell'Istituto di Chimica Fisica, Presidente del Consiglio di Corso di Laurea in Chimica, Preside della Facoltà di Scienze, Rappresentante dei professori ordinari nel Consiglio di Amministrazione dell'Università, Direttore del Dipartimento di Chimica, distinguendosi sempre per imparzialità e saggezza.

Paolo Mirone si forma scientificamente alla scuola di Spettroscopia molecolare creata, attorno agli anni Trenta, da G.B. Bonino all'Università di Bologna. Negli anni '50-'65 Mirone si occupa della caratterizzazione vibrazionale di liquidi molecolari, con particolare riguardo ai composti carbonilici, utilizzando, in aggiunta alla più diffusa ed agevole spettroscopia di assorbimento IR, la meno nota spettroscopia di scattering di luce (spettroscopia Raman), una tecnica che, anche se poco competitiva rispetto alla spettroscopia IR per la debolezza dei suoi segnali, si dimostrerà un utile complemento nel lavoro assegnativo. A partire dalla metà degli anni Sessanta, Mirone viene prevalentemente attratto dalla spettroscopia Raman e dai fenomeni ad essa correlati, diventandone un esponente di primo piano nel panorama nazionale e un riferimento internazionale nel caso specifico dello studio dell'effetto di noncoincidenza. A Mirone si deve la formulazione, basata sul modello del dielettrico continuo (teoria di Onsager-Frölich), della dipendenza delle intensità di bande Raman nei liquidi molecolari dalla temperatura e dall'indice di rifrazione del solvente. Attraverso un'estesa attività sperimentale, sviluppata prevalentemente con un suo collaboratore, G.C. Fini, su sistemi liquidi in

molteplici condizioni termodinamiche (liquidi puri a differenti temperature e miscele binarie in differenti concentrazioni) Mirone valuterà l'applicabilità ed i limiti di questa formulazione. Inutile dire quale fosse lo sforzo sperimentale per la realizzazione di queste indagini in quegli anni (pre Settanta) proprio come conseguenza della esigua intensità dello scattering Raman. Con l'avvento di sorgenti laser e con la loro disponibilità commerciale la bassa efficienza di questa tecnica poteva essere superata. Mirone si rese immediatamente conto del grande vantaggio di cui avrebbero goduto le ricerche spettroscopiche Raman, in termini di sensibilità del metodo e di attendibilità dei risultati spettrali, se lo spettrometro Raman Cary 81, di cui era dotato il laboratorio del Centro di Spettroscopia Raman dell'Università di Bologna, fosse stato equipaggiato con una sorgente di questo tipo. Sarà uno dei primi, se non il primo in Italia, ad adattare a questo spettrometro un laser continuo con emissioni prevalenti a 514,5 e 488,0 nm (Ar<sup>+</sup> Coherent Radiation Laboratory, Mod. 52 A). Da questo momento la spettroscopia Raman a Bologna (e non solo) conoscerà una nuova era; il sorpasso della spettroscopia Raman su quella IR era iniziato. Grazie alle migliorate condizioni sperimentali Mirone poté affrontare nei primi anni Settanta un problema di frontiera nel panorama spettroscopico molecolare: il problema dell'influenza dell'ordine a breve raggio presente in liquidi dipolari aprotici (prevalentemente composti carbonilici come chetoni, ammidi, carbonati) sulle bande vibrazionali (Raman e IR) in particolare sulla banda  $\nu(\text{C}=\text{O})$  di questi composti. Chi è stato testimone dello sviluppo di questa attività non può dimenticare lo stupore di Mirone nel constatare il bizzarro comportamento di questa banda a seconda che fosse osservata nello spettro Raman o IR. Le due bande apparivano sistematicamente non coincidenti nei due spettri con la frequenza infrarossa sempre più alta di quella Raman. Le non coincidenze non finivano qui: anche lo spettro Raman anisotropo di questo modo risultava sistematicamente non coincidente con quello isotropo ma risultava apprezzabilmente coincidente con quello IR. Mirone avanzò l'idea che alla base di questa fenomenologia (per la quale coniò il termine *effetto di noncoincidenza*, NCE) ci fosse un meccanismo di accoppiamento intermolecolare di tipo eccitonico fra gruppi carbonilici (ma anche S=O come nel DMSO) che si poteva realizzare in virtù dell'ordine orientazionale creato dalle interazioni dipolari fra questi gruppi. Provò la fondatezza di questa idea constatando che il fenomeno si presentava in modo più marcato in bande a forte attività IR ed inoltre verificando la sua progressiva riduzione in seguito a diluizione (per l'aumento della separazione fra i dipoli di transizione) ed all'aumentare della temperatura (per la riduzione dell'ordine orientazionale). A completamento di questo quadro interpretativo Mirone propose, ed applicò in molti casi con successo, una relazione quantitativa della dipendenza di NCE dalla concentrazione delle miscele binarie assumendo di poter formulare lo schermo fra dipoli permanenti e fra dipoli di transizione attraverso la permittività elettrica dei componenti liquidi puri e delle miscele. A riguardare oggi gli spettri Raman registrati allora (anco-

# IN RICORDO DI

ra non erano commercialmente disponibili detector a matrice di diodi con rapporti segnale/disturbo in molti casi quasi proibitivi, viene da chiedersi quanto profonda fosse stata la convinzione che Mirone nutriva sull'esistenza di questo fenomeno nei liquidi molecolari. Con il suo ritiro dalla ricerca attiva (1985) lo studio dell'effetto di noncoincidenza Raman ha subito una momentanea battuta d'arresto per riprendere vita quando, qualche anno dopo, fu proposta una teoria analitica per la dipendenza di NCE dallo stato termodinamico del sistema (D.E. Logan, 1989). Dovranno passare altri quattro anni prima che NCE potesse essere interpretato sulla base di una conoscenza della struttura del liquido a livello molecolare (e non più attraverso proprietà macroscopiche come la costante dielettrica) dedotta da simulazioni MC e MD (H. Torii, 1993). Tutti quelli che a livello nazionale ed internazionale si sono occupati di NCE hanno sempre attribuito a Mirone la paternità della scoperta di questo fenomeno, ma sfidiamo chiunque ad aver sentito Mirone dire: io ho scoperto l'effetto di noncoincidenza. Questo era Mirone: schivo ed estraneo a tutti quegli effetti speciali di cui troppo spesso il mondo della scienza si ammanta. Paolo si è poi dedicato alla ricerca in Didattica della Chimica a livello secondario e universitario. In particolare il suo interesse si è rivolto all'analisi dei più diffusi libri di testo per le scuole secondarie, all'esame critico dei modi in cui sono presentati, a livello sia secondario che universitario, alcuni concetti fondamentali della chimica e all'indagine sulla comprensione di alcuni di essi da parte degli studenti universitari di chimica. La sua attività in questo campo è testimoniata da più di quaranta pubblicazioni sia su riviste nazionali che internazionali, oltre a

numerose recensioni comparse su *CnS-La Chimica nella Scuola*, Giornale di Didattica della Società Chimica Italiana. Uno dei suoi contributi più significativi nella ricerca in didattica della chimica è l'aver mostrato che il grafico della radice quadrata delle energie di successiva ionizzazione degli elementi in funzione del numero atomico suggerisce in maniera quasi immediata la progressione dei livelli energetici permessi per gli elettroni negli atomi. I risultati di questo originale lavoro, pubblicato nel 1991 dalla più importante rivista internazionale di didattica chimica, il *Journal of Chemical Education*, sono stati utilizzati per spiegare la struttura elettronica degli atomi in molti libri di testo e manuali scolastici. Paolo Mirone è stato coordinatore nazionale del progetto strategico di ricerca su 'Insegnamento e apprendimento della chimica in Italia' a cui hanno partecipato nove gruppi di ricerca di altrettante Università. Tale progetto ha fruito, per tutto il periodo di suo svolgimento, di un contributo del MURST sui fondi "40%" destinati alla ricerca scientifica. È stato fra i promotori del 'Corso di Perfezionamento in Chimica a indirizzo didattico' dell'Università di Modena, primo nel suo genere e laboratorio per le future Scuole di Specializzazione per l'Insegnamento Secondario (SSIS). Paolo Mirone fu inoltre fra i fondatori della rivista *CnS-La Chimica nella Scuola*, di cui è stato Direttore dal 1994 al 2003. Per tutte queste attività gli fu assegnata, nel 2006, la Medaglia 'Gabiello Illuminati', prestigioso Premio istituito dalla Divisione di Didattica della Società Chimica Italiana. Il suo rigore scientifico e morale saranno sempre di esempio a tutti quelli che l'hanno conosciuto.

*Maria Grazia Giorgini, Rinaldo Cervellati*

## CESARE CARDANI



Il 7 febbraio di quest'anno si è spento Cesare Cardani. Nato a Milano nel 1922 da Pierino, dirigente delle FS, e Virginia, si iscrisse nel 1940 a Chimica Industriale all'Università di Milano. Richiamato alle armi, fu colto dall'armistizio del 1943 a Brindisi, e passò quindi nell'esercito italiano che combatté a fianco degli Alleati. Finita la guerra, terminò rapidamente gli studi laureandosi nel 1946 con 110 e lode. Fu subito assunto dalla Società

Montecatini nello stabilimento di Linate, dove studiò metodi di produzione della canfora. Distaccato nel 1949 presso l'Istituto di Chimica del Politecnico di Milano, diretto da Adolfo Quilico, l'interesse per la ricerca lo fece dimettere dall'industria nel 1951 per divenire assistente di Quilico, poi aiuto. Quilico lo indirizzò a una serie di ricerche sulla struttura di

sostanze naturali, in particolare sulla flavoglucina e l'echinulina, metaboliti di muffe del genere *Aspergillus* di struttura assai complessa per l'epoca. La determinazione richiese alcuni anni di duro lavoro, accompagnati da accurati studi sulla sintesi di derivati e analoghi indolici, in cui fu coadiuvato dai più giovani Giuseppe Casnati e Franco Piozzi. Questi studi ebbero notevole risonanza internazionale, culminata in un convegno sulle sostanze naturali a Varenna cui presero parte i più illustri chimici europei del settore. Conseguita la libera docenza in Chimica Organica, divenne nel 1957 professore ordinario all'Università di Parma. Là pose le basi dell'Istituto di Chimica organica, che ebbe poi grande sviluppo con Giuseppe Casnati, che gli succedette dopo che Cesare Cardani fu richiamato al Politecnico nel 1962. Qui tenne il corso di Chimica organica per gli ingegneri chimici. Si occupò anche con successo di sintesi farmaceutica, scoprendo per la Società De Angeli il gefarnate (geranil farnesilacetato), principio attivo del Gefarnil, antiulcera ante cimetidina-ranitidina-omeprazolo, usato per molto tempo in Italia, Giappone e Gran Bretagna, e preparando numerosi composti eterociclici correlati alla sulfamerazina e al fenilbutazone. I risultati di questi studi sono apparsi in primarie riviste internazionali del settore. Altro risultato importante della sua

# IN RICORDO DI

ricerca industriale fu l'individuazione di una nuova sintesi dell'etambutolo, singolo enantiomero ad azione tubercolostatica. Il brevetto internazionale così acquisito permise ad un'industria italiana di vendere in tutto il mondo principio attivo.

Nel contempo le sue doti di organizzatore non erano sfuggite a Quilico, che sempre più si ritirò nel suo studio all'ultimo piano, dedicandosi alla ricerca e alla grande politica universitaria, e lasciando a Cardani l'intera gestione dell'Istituto. Negli anni Cinquanta l'Istituto si era arricchito di un notevole numero di apparecchiature, operazione iniziata con il piano Marshall (un idrogenatore Parr con l'etichetta "donato dal Piano Marshall ai popoli liberi" è ancora in funzione oggi), e che continuò grazie all'interesse di Cesare Cardani per la strumentazione, fino ai minimi dettagli (frequenti erano le lunghe discussioni con il bravissimo meccanico Lidio su come costruire o modificare un pezzo). Già alla Montecatini aveva progettato un impianto pilota per la conversione di pinene a canfora. Al Politecnico allestì il laboratorio di analisi elementare, uno per la rettifica e il recupero dei solventi, fece costruire un ozonizzatore ad un giovane ingegnere, che poi si mise a produrli in proprio, nonché un grande estrattore Craig in controcorrente per le ricerche sulla pederina. Nel 1961 inviò a Roma due giovanissimi collaboratori a seguire i seminari di Karl Wiesner, in sabbatico all'Istituto Superiore di Sanità, sulla struttura della ryanodina, risolta grazie all'impiego della neonata risonanza magnetica nucleare. Il risultato fu che il Politecnico acquisì uno dei primi spettrometri NMR in Italia, con l'ausilio del quale Rosanna Mondelli contribuì alla determinazione della struttura della daunomicina, prototipo degli importantissimi farmaci antitumorali sviluppati dalla Farmitalia. Erano quelli gli anni ferventi in cui a Milano la ricerca chimica organica all'Università e al Politecnico si incrociava fruttuosamente con quella ad alto livello della Farmitalia e della Lepetit. Allora fu costituito a Milano il Centro del CNR per le Sostanze Organiche Naturali, cui afferirono molti giovani ricercatori di talento, presieduto da Quilico, cui Cardani succedette dal 1982 al 1992. La collaborazione con il geniale entomologo pavese Mario Pavan, pioniere mondiale nello studio delle sostanze chimiche prodotte dagli insetti, generò il secondo grande tema di ricerca di Cesare Cardani, che lo impegnò per quasi tutti gli anni Sessanta: il chiarimento della complessa struttura della pederina, principio vescicante e citotossico dei minuscoli coleotteri del genere *Paederus*. Il suo impegno in questa ricerca coprì tutto l'iter: dall'affascinante "distillazione" degli insetti (decine di chili di terriccio in cui si annidavano gli insetti venivano poste in un classico apparecchio di distillazione, dove gli insetti migravano nel pallone di raccolta attratti dalla luce e dal calore di una lampada e potevano così essere raccolti), all'estrazione e alla difficoltosa separazione del principio attivo fortemente vescicante, realizzata, in tempi in cui la cromatografia era solo agli inizi, con l'estrazione in controcorrente sopra citata, al lungo lavoro chimico di degradazione, determinazione della struttura dei frammenti, sintesi di questi, ricostruzione della struttura, e studio della biosintesi. L'assegnazione della struttura di questo composto C<sub>25</sub> con nove

centri di asimmetria fu eseguita attraverso raffinati processi degradativi dovuti anche all'abilità di Dario Ghiringhelli ed è stata uno degli ultimi esempi di approccio strutturale chimico ad una sostanza naturale. Sulla sintesi della pederina si sono esercitati alcuni tra i più grandi chimici organici. In tarda età il Cardani ebbe la sorpresa di apprendere che la 'sua' pederina non era un metabolita dell'insetto *Paederus fuscipes* Curt., bensì il prodotto di un fungo che vive nell'insetto, dal quale si fa trasportare sulle screpolature della corteccia da un albero all'altro. Paradossalmente, nelle sostanze naturali si è solo occupato di 'muffe'. Nel 1966 fu eletto socio corrispondente dell'Istituto Lombardo di Scienze e Lettere e membro effettivo nel 1985. Ebbe la medaglia d'oro ai benemeriti della scuola, della cultura e dell'arte nel 1974 e fu nominato Grande ufficiale al merito della Repubblica nel 1980. Venne il 1968, anno della grande contestazione, che al Politecnico assunse toni molto accesi, anche se non sfiorò l'Istituto di Chimica, isola felice gestita con grande stile e signorilità e rispetto della personalità di tutti da Quilico e Cardani, e che quindi rimase indenne da beghe e contrasti accademici. In quel periodo Cesare Cardani, ritenuto rigido e intransigente (fece scalpore il suo pubblico saluto ad alta voce al figlio di un grande manager dell'Eni che si presentava all'esame: "Lei deve essere ben preparato, a giudicare da quante persone me ne hanno parlato"), sfoderò doti di mediatore e diplomatico, nel favorire il ritorno alla normale vita accademica, dopo una chiusura di tre mesi dell'ateneo. Questo probabilmente gli valse l'elezione nel 1971 a Preside della Facoltà di Ingegneria, carica che tenne fino al 1980. Il suo grande senso di dedizione al dovere fece sì che egli si dedicasse a questo compito con il massimo impegno, creando da zero tutto l'ufficio di presidenza e chiamando colleghi altrettanto sensibili a coadiuvarlo a tempo pieno. Nel triennio 1984-1986 fu Presidente della Società Chimica Italiana, ufficio in cui profuse di nuovo le sue capacità di organizzazione e direzione. La somma di tutti i compiti organizzativi lo costrinse a praticamente abbandonare, sia pure a malincuore, il lavoro di ricerca, che delegò ai più giovani collaboratori, verso i quali comunque fu sempre generoso di aiuti e consigli e lieto dei loro successi. Nel 1954 aveva sposato, lui alto, bello, riservato, la collega Albertina Cagliaris, da tutti chiamata la Bina, minuta, estroversa, spiritosissima. Ebbero i figli Marco e Silvia, anche lei chimica, e quattro nipoti. L'improvvisa scomparsa della moglie, dieci anni fa, fu un colpo durissimo. Ma anche qui dopo poco prevalse in lui il fortissimo senso del dovere che ha permeato tutta la sua vita e lo rivolse a se stesso, imponendosi di lucidamente continuare le abitudini quotidiane della vita con la moglie e i figli, come ha ricordato con bellissime parole un nipote ai suoi funerali ("ancora una volta il Professore mi diede una lezione"). Amava la montagna, dove compì fino ad età avanzata impegnative escursioni nel gruppo del Bianco con i suoi amici del Politecnico. Lascia a tutti quelli che lo frequentarono il rimpianto per un brillante scienziato, uomo buono, integerrimo, vero Servitore dello Stato.

*Claudio Fuganti, Lucio Merlini*