



# HIGHLIGHTS TECNOLOGIE INNOVATIVE

a cura di Pierfausto Seneci - Dipartimento di Chimica organica - Università di Milano, pierfausto.seneci@unimi.it

**M**icro-sottomarini, foglie artificiali e strumenti di distruzione di massa: ecco di che parleremo oggi. La ricerca in generale, e la chimica in particolare, sono il *trait d'union* fra i tre argomenti, che ho riassunto con definizioni d'impatto, per attirare la vostra attenzione.

*In primis* parliamo della rimozione di impurezze oleose-lipofiliche da distese d'acqua: non è necessario sottolineare la rilevanza industriale e l'impatto ambientale di un tale obiettivo.

Dei ricercatori di Madrid, Barcellona e La Jolla hanno riportato (M. Guix *et al.*, *ACS NANO*, 2012, **6**, 4445) l'assemblaggio di micro-sottomarini - MISUB - per la rimozione appunto di impurezze oleose da liquidi acquosi. Tali "aggeggi" sono assemblati da una membrana polimerica di poli(3,4-etilendiossiofene), o PEDOT, depositata su un template di platino a dare un microtubo PEDOT-Pt, poi ricoperto sequenzialmente da uno strato di nichel ed uno d'oro esterno; ogni microtubo funzionalizzato ha un diametro intorno ad 1 micron, ed una lunghezza di circa 8 micron. Lo strato d'oro, infine, è reso super-idrofobico per funzionalizzazione con dodecan-1-tiolo, sfruttando l'alta affinità di legame fra S ed Au.

Il nostro MISUB, se posto in una soluzione contenente acqua ossigenata, si muove a causa dell'espulsione di bolle di ossigeno, generate dall'ossidazione Pt-catalizzata della stessa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Il moto è proporzionale al peso del natante: il solo PEDOT-Pt si muove ad una velocità di circa 420 micron/secondo, mentre dopo funzionalizzazione con strato di Ni - che serve a rendere controllabile magneticamente il movimento - ed Au la velocità scende a 200 μ/sec, per poi arrivare ai 105 μ/sec del MISUB completo.

In presenza di microgocce oleose - olio d'oliva, carburante - nella soluzione acquosa il MISUB, ad esse affine, vi si avvicina e le sequestra, legandole fortemente alla superficie tramite i radicali dodecilici super-idrofobici. In circa 80 secondi un MISUB raccoglie fino a >40 microgocce, spostandosi nel liquido ed in parallelo rallenta la propria velocità in corrispondenza dell'aumento di peso. Confesso che non mi è chiaro come tali apparati possano funzionare nel mondo reale - movimento indotto da cosa in acqua di mare? Raccolta dei MISUB da parte di chi, e come? Costi di produzione industriale? - ma l'idea mi sembra interessante.

Passiamo poi ad una *review* recente (D. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 767), dove si descrive una foglia artificiale: un meccanismo, cioè, che usa materiali e condizioni sperimentali definite "benigne" - materiali abbondanti in natura, condizioni sperimentali moderate, basso costo - per effettuare la scissione di acqua in ossigeno ed idrogeno utilizzando la luce solare.

La *review* compara foglie vere ed artificiali, con dovizia di particolari che mi sembrano molto interessanti. Si sottolineano ad esempio similitudini fra il fotosistema che cattura l'energia solare nelle foglie, e

quello artificiale: il primo è basato su un *cluster* Mn<sub>4</sub>Ca, con l'assorbimento di 4 fotoni e l'innalzamento dello stato di ossidazione del Mn da 2+ a 3+, fino a raggiungere un valore di potenziale tale da permettere la scissione dell'acqua, mentre il secondo è fondato su un *cluster* Co<sub>4</sub>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, che raggiunge prestazioni simili alla controparte naturale. Il sistema artificiale è inserito in una cella solare semplice, usando materiali non troppo costosi - Si, Ni, Mo e Zn fra gli altri -; è in grado di operare con soluzioni acquose "impure", come acqua di mare, senza perdere efficienza; ed è in grado di "auto-rigenerare" il *cluster* cobalto-fosfato per revertire la sua usura in condizioni di funzionamento della cella. Se cercassi di illustrare più in dettaglio i meccanismi di funzionamento della foglia artificiale farei un torto all'autore: pur rimarcando problemi come la conversione dell'H<sub>2</sub> in fonti più facilmente conservabili come fonti d'energia - carboidrati nella foglia verde -, che non è prevista nella foglia artificiale, vi suggerisco la lettura del testo. Se poi vi interessasse l'uso dell'idrogeno come fonte di energia, e l'impiego della CO<sub>2</sub> come fonte di carbonio per diminuirne l'abbondanza atmosferica e sostituire i carburanti fossili, vi segnalo pure due *review* recenti e stimolanti (N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 21 e G.A. Olah, *JACS*, 2011, **133**, 12881).

Per finire, sterminio e distruzione! Di cosa? Ma di cellule, utilizzando - o meglio, identificando - un nuovo meccanismo cellulare di morte indotta da eccesso di specie reattive all'ossigeno - ROS -, chiamato dagli autori (S.J. Dixon *et al.*, *Cell*, 2012, **149**, 1060) *ferroptosi*. Vi rimando all'articolo, tipico esempio di studio di *chemical genetics*, per una descrizione chimico-centrica del meccanismo in questione: qui voglio solo sottolineare che, a differenza di quanto spesso credono i nostri colleghi biologi, l'identificare piccole molecole che inducono un fenotipo di rilevanza terapeutica (qui i ferroptosi-induttori erastina **1** e RSL3 **2**, e il ferroptosi-inibitore ferrostatina-1 **3**, Fig. 1) ha permesso ad un gruppo della Columbia University di pubblicare, in rapida successione, su *Nature*, *ACS Chemical Biology* e *Cell*; di elucidare un nuovo meccanismo fisiologico di morte cellulare, con valenza terapeutica nell'oncologia e nella neurodegenerazione; di mostrare, una volta di più, che quando i biologi lavorano con i chimici organico-medicinali si arriva più rapidamente e meglio ad ottenere risultati altrimenti irraggiungibili. Buona lettura!

