

DALLA CARBOCHIMICA ALLA FOTOCHIMICA: LE PREVISIONI DI CIAMICIAN

Robert K. Grasselli¹ - Ferruccio Trifirò

¹University of Delaware

Newark (USA)

Un dispositivo di fotosintesi artificiale che può essere capace di produrre idrogeno dall'acqua ed anche sequestrare CO₂ è stato scoperto da ricercatori australiani. Questo risultato è una bella conferma delle previsioni di Ciamician sul ruolo della fotochimica, come alternativa ai combustibili fossili, per produrre energia

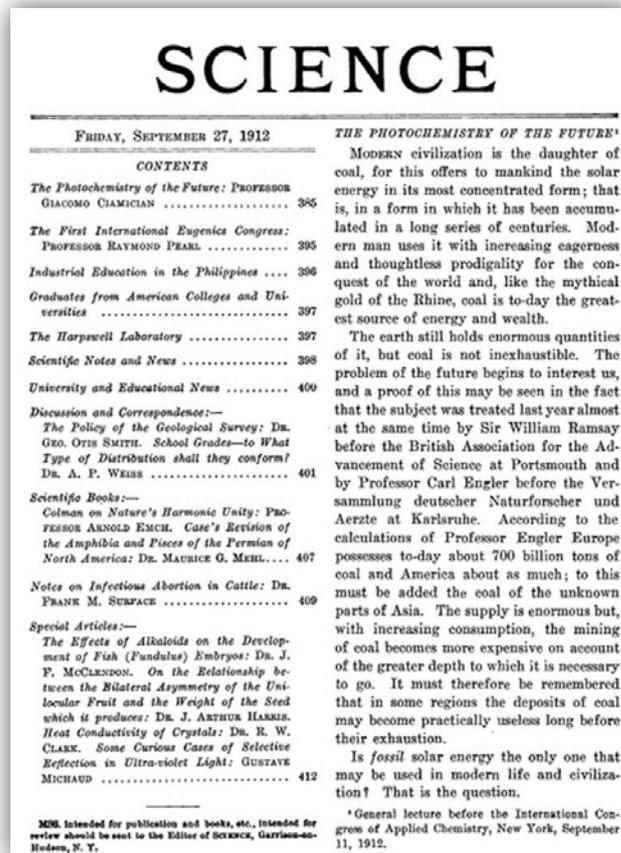
Robert Grasselli mi ha chiesto di commentare un articolo che aveva scoperto negli Stati Uniti di Giacomo Ciamician, "La fotochimica del futuro", pubblicato 1912¹, chiedendomi di scrivere insieme una nota da pubblicare su *La Chimica e l'Industria* per far ricordare il vecchio articolo agli italiani.

Grasselli, nel passato, ha lavorato presso la Sohio (Cleveland, USA), dove sviluppò il processo di ammonossidazione del propilene ad acrilonitrile², alternativo a quello che utilizzava acetilene ed acido cianidrico. La sintesi di acrilonitrile da propilene è stato il primo processo sostenibile realizzato prima che questa parola entrasse nel linguaggio dei chimici ed è stata la reazione emblematica che ha caratterizzato il passaggio dalla carbochimica alla petrolchimica.

Grasselli è in un certo senso legato a *La Chimica e l'Industria*, perché quando pubblicai (Trifirò) su questa rivista il mio primo lavoro³, proprio sulla produzione di acrilonitrile, venne a trovarmi con una copia con molte parti tradotte in inglese e da quel momento la nostra amicizia e collaborazione è continuata fino ai nostri giorni. Dopo che Grasselli ha lasciato la Sohio, abbiamo lavorato insieme sull'ammonossidazione del propano ed abbiamo appena pubblicato una rassegna insieme sull'ossidazione del *n*-butano ad anidride maleica⁴, la reazione emblematica che caratterizza il passaggio dalla petrolchimica alla chimica del gas naturale, ossia dalle olefine alle paraffine come materie prime per la sintesi di intermedi. La chimica del gas naturale non ha ancora sostituito la petrolchimica, ma sarà la chimica dei prossimi trent'anni: ci sono diversi impianti al mondo di sintesi di anidride maleica da *n*-butano, ma c'è un solo impianto di acrilonitrile da propano.

La riflessione sull'articolo di Ciamician era l'occasione per illustrare il terzo possibile emblematico cambiamento della passata carbochimica, ossia il passaggio dalla chimica a partire da materie prime fossili a quella da biomasse. Ma questo sarà un obiettivo per il futuro; allo stato attuale l'unica indicazione che si può menzionare dalla letteratura è la sintesi di acrilonitrile da acido 3-idrossipropionico⁵ ottenuto per fermentazione da zuccheri.

Tuttavia non è importante ricordare le idee di Ciamician, di per sé ben conosciute grazie ad articoli e libri pubblicati da Balzani *et al.*^{6,7,8} e da Taddia⁹ proprio su *La Chimica e l'Industria* e sul giornale della Stazione Sperimentale dei Combustibili¹⁰; quanto, invece, riportare in questa nota informazioni su recenti lavori che possano provare la realizzazione delle previsioni di Ciamician. Nell'articolo pubblicato su *Science*, infatti, egli scrisse: "La nostra civiltà nera e nervosa basata sul carbone deve essere sostituita da una civiltà più quieta basata sull'utilizzo di energia solare che non sarà pericolosa per il progresso e per l'umana felicità". A questo proposito abbiamo reperito un articolo, andato in stampa proprio in ottobre, scritto da alcuni ricercatori australiani¹¹. Questi scienziati sono riusciti a duplicare il processo in cui le piante trasformano la luce in energia. Il titolo dell'articolo è "Photo-oxidation of tyrosine in a bio-engineered bacterioferritin 'reaction centre' - A protein model



La prima pagina dell'articolo di Ciamician



for artificial photosynthesis” di [Kastoori Hingorani](#), Ron Pace e diversi altri autori del Research School of Biology dell’Australian National University di Canberra, pubblicato su *Biochimica et Biophysica Acta*¹¹. Hingorani *et al.* hanno scoperto la nuova proteina che, quando è esposta alla luce, mostra un battito del cuore elettrico (electrical heartbeat) che è la chiave per la fotosintesi. Questa fotosintesi organica può essere usata per produrre idrogeno e sequestrare CO₂ dall’aria.

Kastoori Hingorani

Ci sono attualmente diversi tipi di fotosintesi, per esempio quella delle alghe e dei cianobatteri: ora avremo quella delle proteine. Anche se del lavoro deve essere ancora realizzato, ci sono molti motivi per essere eccitati da questa nuova scoperta. Se la tecnologia può essere successivamente sviluppata, potrebbe essere prodotto idrogeno per sostituire i combustibili fossili in una maniera meno cara e più facile.

Un sistema fotosintetico presenta un pigmento fotoattivo, una molecola che funge da accettore, e durante l’illuminazione lo stato eccitato del pigmento può interagire con l’accettore e subire un trasferimento di elettroni formando uno stato separato carico. I ricercatori australiani hanno ottenuto i seguenti risultati: “*E. coli* bacterioferritin was bio-engineered as a photosensitizer inspired peptide model binding of ZnCe₆ at the dimer interface and Mn^{II} at the di-metal site. They observed light-induced electron transfer via tyrosine residues to the ZnCe₆²⁺ while presence of bound Mn^{II} was necessary to observe tyrosine photo-oxidation. Particularly a *non-photosynthetic* haem-containing bacterioferritin from *Escherichia coli* a homodimer was used as a protein scaffold, incorporating redox-active cofactors mimicking those of photosynthesis. The redox-active cofactors is a di-nuclear metal binding site which provides ligands for bivalent metals, important tyrosine as an immediate electron donor with porphyrin ZnCe₆ together with a magnetically coupled Mn^{II} pair at the di-nuclear metal binding site”.

Comunque è bene prendere atto che dovremo ancora aspettare un trentina di anni per vedere emergere questo tipo di chimica; le materie prime fossili non stanno per finire e proprio nel mese di ottobre gli Stati Uniti hanno sorpassato l’Arabia Saudita nella produzione di petrolio. Inoltre sono anche diventati esportatori di gas naturale e sembra che vogliano porsi come concorrenti della Russia per rifornire l’Europa di questa materia prima. Nel frattempo il prezzo del petrolio è anche sceso a 70 dollari al barile.

BIBLIOGRAFIA

¹G. Ciamician, *Science*, 1912, **926**, 385.

²R.K. Grasselli, *Topics in Catalysis*, 2002, **21**(1-3), 79.

³I. Pasquon, F. Trifirò, P. Centola, *Chimica e Industria*, 1967, **49**(11), 1151.

⁴F. Trifirò, R.K. Grasselli, *Topics in Catalysis*, 2014, **57**(14), 1188.

⁵F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2011, **93**(4), 70.

⁶V. Balzani, M.T. Gandolfi, M. Venturi, *La Chimica nella Scuola*, 1997, settembre/ottobre, 98.

⁷N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a Sustainable World - From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, Wiley-VCH, 2011.

⁸M.T. Gandolfi, M. Venturi, Ciamician-Paternò Heritage - Photosciences a look into the future, *EPA Newsletter*, dicembre 2010/2, p. 39.

⁹M. Taddia, *Chimica e Industria*, 2012, **94**(9), 118.

¹⁰M. Taddia, *La Rivista dei Combustibili*, 2012, **66**(2), 26.

¹¹K. Hingorani *et al.*, *Biochimica et Biophysica Acta: Bioenergetics*, 2014, **1837**(10), 1821.