

C_nS

La Chimica nella Scuola

n. 1 anno 2021

- > **La Chimica** vista come Giano Bifronte
- > **Storia delle superfici di energia potenziale** e dello stato di transizione
- > **Celebrando la vita di chimici inorganici:** un'intervista a Vincenzo Balzani
- > **L'origine della vita, l'asimmetria** e... l'attività ottica
- > **Chimica, merci e sensorialità:** un'interessante esperienza didattica
- > **Il sorbitolo:** dolcificante naturale
- > **La chimica** in rima

EDITORIALE

- 3** **La Chimica vista come Giano Bifronte**
Luigi Campanella e Pasquale Fetto

GRANDI CHIMICI DI IERI E DI OGGI

- 4** **Storia delle superfici di energia potenziale e dello stato di transizione**
Rinaldo Cervellati
- 10** **Wolfgang Fritz London**
Pasquale Fetto
- 12** **Celebrando la vita di chimici inorganici: un'intervista a Vincenzo Balzani**
Liberato Cardellini

DIDATTICA

- 24** **Approfondimento relativo a «L'origine della vita, l'asimmetria e... l'attività ottica»**
Roberto Soldà
- 27** **Chimica, merci e sensorialità: un'interessante esperienza didattica**
Adriano Francescangeli
- 30** **Il sorbitolo: dolcificante naturale**
Pasquale Fetto

LA CHIMICA IN RIMA

- 35** **Il maestro**
Miroslav Holub
- Acido bromidrico**
Acido iodidrico
Alberto Cavalieri



Società Chimica Italiana

DIRETTORE ONORARIO

Vincenzo Barone

DIRETTORE RESPONSABILE

Luigi Campanella

COMITATO SCIENTIFICO

Luigi Campanella, Luigi Cerruti, Rinaldo Cervellati,
Laura Francesca Cipolla, Margherita Venturi, Richard Neil Zare

COMITATO DI REDAZIONE

Luigi Campanella, Liberato Cardellini, Riccardo Carlini,
Valentina Domenici, Pasquale Fetto, Silvano Fuso

COORDINAMENTO DI REDAZIONE

Pasquale Fetto

ISSN: 0392-8942

REGISTRAZIONE: 03/05/1996 n. 219 presso il Tribunale di Roma.

PERIODICITÀ: Bimestrale



Luigi Campanella e Pasquale Fetto

La Chimica vista come Giano Bifronte

I due volti della chimica rappresentano un bel-
l'esempio di come le stesse cose possano essere
viste con atteggiamenti e giudizi tanto diversi da
creare per la stessa realtà addirittura due facce. An-
che se non lo si legge spesso, ragionando con mag-
giore concentrazione, non si può non ammettere che
la chimica oggi è la sentinella della nostra vita; pur-
troppo, in una visione errata e distorta, si parla sem-
pre di rischio chimico, di inquinamento chimico, di
armi chimiche – che pure esistono a causa dell'im-
piego colpevole delle risorse chimiche da parte
dell'uomo –, dimenticando questo ruolo di geniere,
sentinella, questa continua attività di vigilanza che
pure la chimica copre.

Molto spesso i sostantivi vengono aggettivati con
l'epiteto «chimico» per attribuire alla chimica le re-
sponsabilità negative. Si dimentica che ridurre il ri-
schio al solo rischio chimico è da un lato punitivo
nei confronti della chimica e dall'altro limitativo. Il
concetto di rischio è assai più ampio e generale, sot-
toponendoci nel nostro vivere quoti-
diano a rischi termici, elettromagneti-
ci, meccanici, fisici e ancora alimentari,
biologici, igienico ambientali, ecc.

Fu negli anni Settanta che da parte di
Luciano Caglioti si parlò dei due volti
della Chimica, vista come Giano bi-
fronte: si tratta di un'immagine forse
già superata, in quanto i traguardi con-
seguiti anche in tempi relativamente
recenti in termini di protezione am-
bientale, igienico-sanitaria, alimentare
sono stati tali e tanti da relegare ad
episodi – e solo a comportamenti de-
littuosi – il volto negativo della Chimica.
Sembra quasi ripetitivo e scontato,
ma perché non ricordare quanto la chi-



mica fa oggi per i nuovi farmaci, le nuove tecnologie
pulite, gli alimenti genuini, gli ambienti di lavoro più
sicuri, i materiali più riciclabili, le stazioni di moni-
toraggio sempre più sensibili ed accurate, le stru-
mentazioni miniaturizzate e automatizzate estese
alle analisi in situ, l'esigenza di cam-
pioni sempre più piccoli, sensori sem-
pre più eco e bio-compatibili!

Come allora si possono comporre
questi contrasti? È compito della
scuola tentare di creare nei cittadini in
formazione una cultura chimica ca-
pace di vedere in quelle due facce non
un'ambiguità o un pregiudizio, ma
un'integrazione e un arricchimento.
Sta all'uomo, attraverso la scienza,
saper cogliere quello che la chimica
offre in favore della qualità della vita e
di una sua visione in cui siano i diritti
alla salute, all'ambiente e all'alimen-
tazione sicura e sana ad essere al cen-
tro dell'attenzione.



Luigi Campanella



Pasquale Fetto

Rinaldo Cervellati

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica (GNFSC)

✉ rinaldo.cervellati@unibo.it

Storia delle superfici di energia potenziale e dello stato di transizione

RIASSUNTO

Le superfici di energia potenziale (PES) e lo stato di transizione sono un potente ausilio didattico che si utilizza in cinetica chimica da più di cento anni. Lo stato di transizione, che rappresenta il punto più elevato in un grafico energia potenziale-coordinata di reazione, non può essere isolato e resterebbe un utilissimo concetto a meno che si potessero osservare i movimenti degli atomi durante una reazione chimica, che gli darebbero un supporto empirico. In questo articolo viene ripercorsa la storia delle PES e dello stato di transizione dal fondamentale lavoro di Henry Eyring e Michael Polanyi (1931) fino a quelli di John Polanyi e Ahmed Zewail (1995) che fecero la prima osservazione diretta dello stato di transizione, e del gruppo di Dwayne Miller che ha catturato i movimenti degli atomi in una reazione chimica (2013). Vengono infine ricordati i recenti sviluppi di queste ricerche utilizzando tecniche ancora più raffinate.

ABSTRACT

Potential energy surfaces (PES) and the transition state are a powerful teaching aid that has been used in chemical kinetics for more than a hundred years. The transition state, which represents the highest point in a potential energy-coordinated reaction graph, cannot be isolated and would remain a very useful concept unless one could observe the movements of atoms during a chemical reaction, which would give it an empirical support. This article traces the history of PES and the transition state from the seminal work of Henry Eyring and Michael Polanyi (1931) to those of John Polanyi and Ahmed Zewail (1995) who made the first direct observation of the transition state, and by

Dwayne Miller's group who captured the movements of atoms in a chemical reaction (2013). Finally, the recent developments of these researches using even more refined techniques are recalled.



Fin da studente sono sempre stato interessato alla cinetica chimica e, dal 1985 al 1992, sono stato professore di questa disciplina, un corso a scelta per gli studenti di chimica dell'Università di Bologna. Il mio interesse è aumentato e ho cominciato a fare ricerca in cinetica nel settore della dinamica non lineare, segnatamente le reazioni oscillanti. In questo articolo tenterò di ripercorrere la storia delle superfici di energia potenziale e dello stato di transizione, un potente ausilio didattico che utilizziamo in cinetica chimica. Il primo trattamento teorico della velocità delle reazioni chimiche, che va oltre una semplice descrizione empirica, è stato sviluppato dal chimico fisico francese René Marcelin¹. Egli mostrò che l'espressione della costante di velocità data dall'equazione di Arrhenius doveva essere composta da due termini: oltre al termine energia di attivazione, ritenne che dovesse esserci un termine di entropia di attivazione. Nel 1910 introdusse il concetto di *energia di attivazione standard di Gibbs* e due anni dopo trattò il progresso di una reazione chimica come il movimento di un punto nello spazio delle fasi. Usando i metodi statistico-meccanici di Gibbs, ottenne un'espressione simile a quella che aveva ottenuto in precedenza da considerazioni unicamente termodinamiche. Nel 1913, René Marcelin fu anche il primo

¹ René Marcelin (1885-1914) è stato un chimico fisico francese, allievo di Jean Baptiste Perrin nella Facoltà di Scienze di Parigi. Svolse studi teorici nel campo della cinetica chimica. Morì in giovane età durante la prima guerra mondiale.

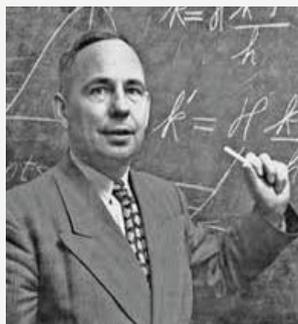


Fig. 1. Henry Eyring e Michael Polanyi.

a usare il termine *superficie di energia potenziale*, teorizzando che il progresso di una reazione chimica potrebbe essere descritto come il movimento di un punto in una superficie di energia potenziale con coordinate momenti atomici e distanze.

Il passo fondamentale successivo è stato fatto da Henry Eyring² e Michael Polanyi³ (Fig. 1) con il loro ponderoso lavoro del 1931 [1].

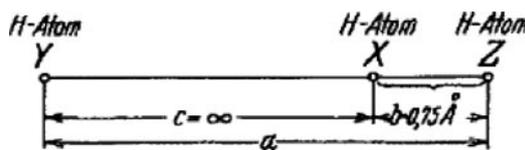
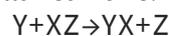


Fig. 2. Stato iniziale per la reazione $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ [1].

Il loro metodo è molto interessante perché essi trovarono che un approccio puramente teorico coinvolgente gli integrali coulombiani e di scambio di London-Heitler-Sugiura⁴ dava risultati deludenti, ma i valori sperimentali spettroscopici dell'energia di legame, combinati con la ripartizione tra termini coulombiani e di scambio⁵ suggeriti da London⁶, fornivano dati molto più soddisfacenti. Essi lavorarono essenzialmente sulla reazione:



discutendo in dettaglio la più semplice:

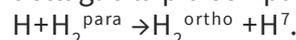
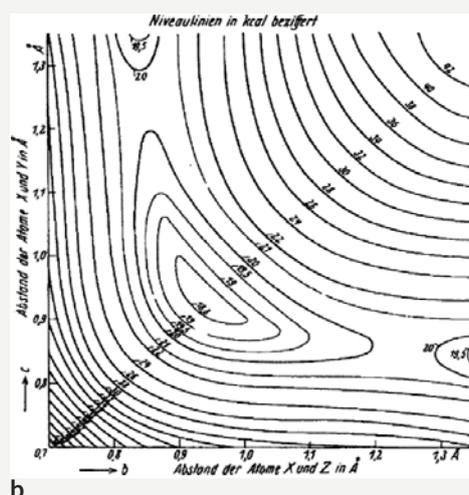
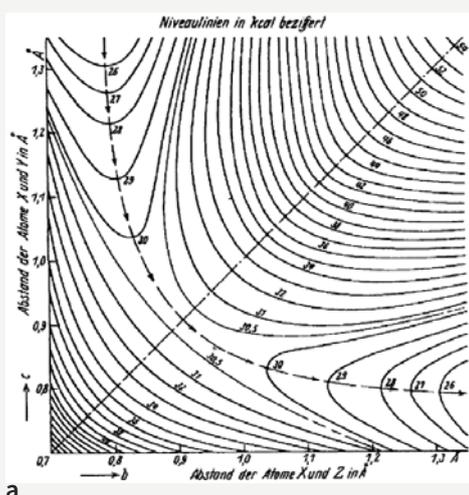


Fig. 3. a) Porzione attorno al punto di sella della superficie di energia di risonanza per il sistema $H+H_2$. b) Energia di legame di tre atomi di H collineari in funzione delle distanze r_{XZ} e r_{XY} ottenuta per sovrapposizione fra le curve di Coulomb e la superficie di energia di risonanza semiempirica [1]. Le curve rappresentano zone energetiche nella PES.



² Henry Eyring (1901-1981), statunitense, divenne ricercatore associato all'Università del Wisconsin e nel 1929 vinse una borsa di studio biennale del National Research Council per il Kaiser Wilhelm Institute di Berlino. La sua principale collaborazione fu con Michael Polanyi. Tornato negli USA continuò le ricerche in cinetica all'Università di Princeton, poi divenne preside della scuola per dottorandi all'Università dello Utah. Nel 1966 gli fu assegnata la National Medal of Science per aver sviluppato la teoria dello stato di transizione.

³ Michael Polanyi (1891-1976) è stato un poliedrico scienziato ungherese-britannico, che diede importanti contributi teorici alla chimica fisica, alla filosofia e all'economia. Nel 1926 divenne professore di chimica al Kaiser Wilhelm Institute di Berlino, e poi nel 1933 in Inghilterra, diventando prima professore di chimica e poi professore di scienze sociali all'Università di Manchester. In cinetica, il lavoro più noto è quello sulla determinazione della superficie di energia potenziale per le reazioni chimiche (con Eyring).

⁴ Walter Heinrich Heitler (1904-1981) è stato un fisico tedesco che ha contribuito all'elettrodinamica quantistica e alla teoria quantistica dei campi. Ha applicato la meccanica quantistica alla chimica attraverso la teoria del legame di valenza. Yoshikatsu Sugiura (1895-1960), giapponese, ha svolto un ruolo importante in chimica quantistica grazie al suo contributo alla teoria del legame chimico di Heitler-London.

⁵ Nella teoria di London, l'integrale coulombiano rappresenta la repulsione elettrostatica media tra l'elettrone i nell'orbitale ϕ_i e l'elettrone j nell'orbitale ϕ_j ; l'integrale di scambio è dovuto al fatto che gli elettroni sono indistinguibili, quindi la funzione d'onda che li descrive è $\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)$.

⁶ Wolfgang Fritz London (1900-1954) è stato un fisico tedesco naturalizzato statunitense. Contribuì in modo fondamentale alla teoria del legame chimico e delle forze intermolecolari, oggi considerati classici e discussi nei libri di testo standard di chimica fisica.

⁷ La molecola di idrogeno (H_2) ha due forme di isomeri, una con lo spin nucleare dei suoi due protoni allineati parallelamente (orto-idrogeno), l'altra con i due spin allineati antiparallelamente (para-idrogeno).

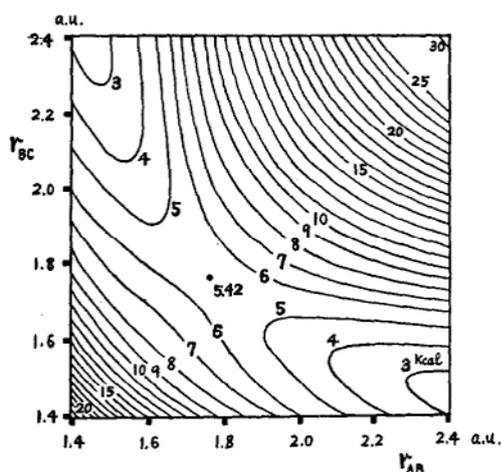


Fig. 4. Superficie di energia potenziale di H₃ ($k = 0,18$) [2].

Assumendo una configurazione lineare per l'avvicinamento di H a H₂ (Fig. 2) e per lo stato di transizione H₃ ottennero la seguente superficie di energia potenziale semiempirica (PES) riportata in Figura 3. Il sistema iniziale si muove sulla superficie di energia potenziale, lungo il cammino di minima energia (tratteggiato, Fig. 3a), in questo cammino si riduce la distanza r_{XY} mentre cresce quella r_{XZ} , fino al punto di sella, dove si ha lo stato di transizione Y●●●X●●●Z. Superata l'energia di attivazione, il sistema evolve verso lo stato finale riducendo man mano la distanza r_{XY} mentre Z si allontana. L'energia di attivazione ottenuta da Eyring e Polanyi (Fig. 3b) fu di 13 kcal, in discreto accordo con i dati sperimentali che fornivano l'intervallo 4-11 kcal. Nel caso preso in esame, poiché non vi sono differenze chimico-fisiche sensibili fra i due isomeri di spin della molecola di idrogeno, le entalpie dei due stati sono identiche. Questa interpretazione offre una spiegazione collegando i moti atomici con i cambiamenti energetici che guidano le reazioni chimiche.

Tuttavia, il metodo di Eyring e Polanyi, (chiamato LEP = London-Eyring-Polanyi) conduceva a superfici di reazione con un piccolo avvallamento al punto di sella, (da cui probabilmente l'origine della denominazione *complesso attivato* per lo *stato di transizione*⁸). Nel 1955 il chimico giapponese Shin Sato⁹ apportò una correzione all'equazione di London per

⁸ Il complesso attivato viene spesso confuso con lo stato di transizione e viene utilizzato in modo intercambiabile in molti libri di testo. Tuttavia, differisce dallo stato di transizione in quanto questo rappresenta solo la configurazione energetica potenziale più alta degli atomi durante la reazione mentre il complesso attivato si riferisce a una gamma di configurazioni vicino allo stato di transizione che gli atomi attraversano nella trasformazione dai prodotti ai reagenti. Questo può essere visualizzato in termini di una coordinata di reazione, dove lo stato di transizione è la configurazione molecolare al vertice del diagramma mentre il complesso attivato può riferirsi a qualsiasi punto vicino al massimo.

⁹ Shin Sato (1928-) chimico giapponese. Ha lavorato al Laboratory of Physical Chemistry del Tokyo Institute of Technology.

Reaction Energy Diagram For A Simple Substitution Reaction (S_N2)

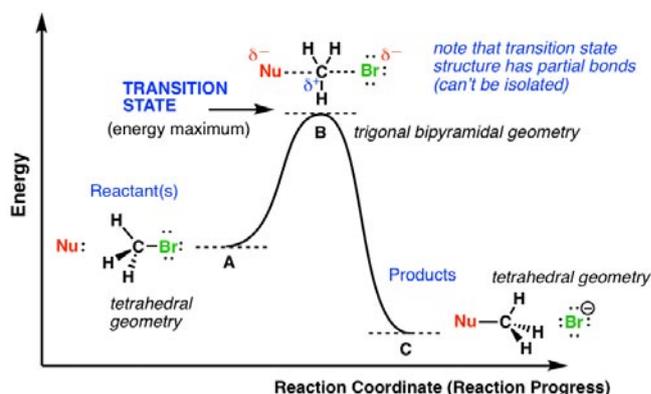


Fig. 5. Grafico energia vs. coordinata di reazione per una reazione organica.

l'energia potenziale del sistema H+H₂, introducendo la quantità k nell'equazione di London, corrispondente al quadrato dell'integrale di sovrapposizione [2]. Usando questa correzione, Sato ottenne la superficie di potenziale mostrata in figura 4.

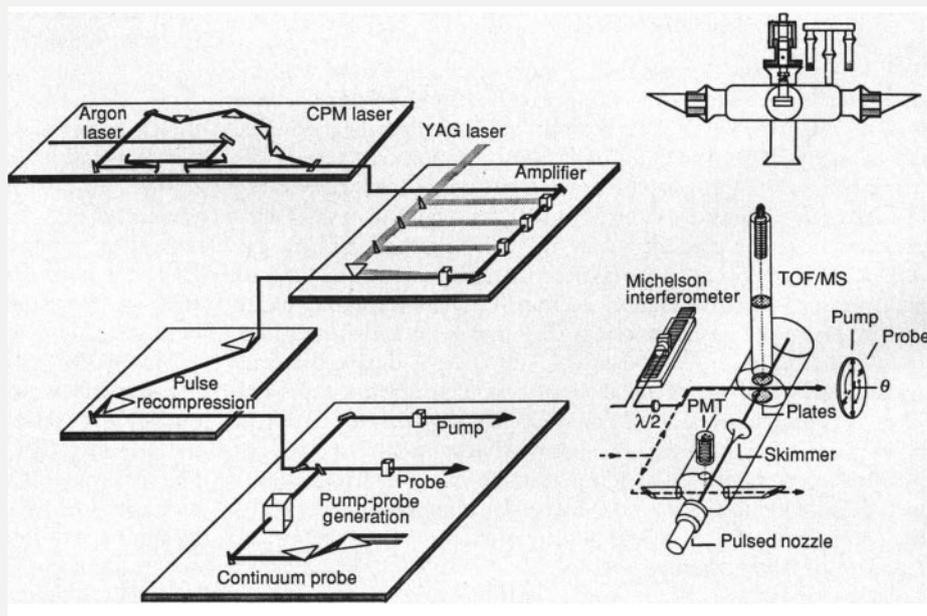
La superficie ottenuta differisce essenzialmente da quella di Eyring che ha due punti di sella e un bacino; il presente risultato ha un solo punto di sella e nessun bacino, coincidente con quella del calcolo non empirico. Oggi il metodo viene chiamato LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato).

In generale vengono presentati diagrammi dell'energia contro la coordinata di reazione (una coordinata unidimensionale astratta che rappresenta il progresso lungo un cammino di reazione), come quello rappresentato in figura 5 che si riferisce a una reazione organica S_N2.

Lo stato di transizione non può essere isolato, tuttavia è uno strumento euristico potente, utilizzato dai chimici da più di cento anni. Certamente, se si potessero osservare i movimenti degli atomi durante una reazione chimica, lo stato di transizione avrebbe un supporto empirico.

Tuttavia, il tempo necessario per il processo elettronico di rottura e formazione dei legami è incommensurabilmente piccolo, se non fosse per il fatto che le trasformazioni elettroniche sono innescate da cambiamenti sostanziali nella separazione internucleare.

Fig. 6. Gli impulsi ultraveloci vengono generati nel laser (CPM) e sono amplificati nell'amplificatore colorante pulsato. Dopo l'amplificatore, gli impulsi vengono amplificati temporalmente, che viene compensato con la disposizione dei prismi. La pompa e gli impulsi sonda vengono generati attraverso una varietà di schemi di conversione di frequenza e vengono diretti nella camera del campione. La camera è una cella a gas (in alto a destra) o un fascio molecolare (in basso a destra). TOF/MS è uno spettrometro di massa rapido; PMT è un tubo fotomoltiplicatore [3].



Questo ha ispirato John Charles Polanyi¹⁰, figlio di Michael, professore dell'Università di Toronto, e Ahmed Zewail¹¹, professore al California Institute of Technology, ad affrontare il problema.

Nel 1988 Ahmed Zewail pubblicò su *Science* una review sulla spettroscopia laser al femtosecondo, sostenendo:

La femtochimica si occupa dell'atto stesso del movimento molecolare che produce la rottura del legame o la formazione del legame chimico nella scala temporale del femtosecondo (10^{-15} secondi). Con i laser ora è possibile registrare istantanee di reazioni chimiche con risoluzione sub-angstrom. Questo effetto stroboscopico dello stato di transizione, la regione tra reagenti e prodotti, fornisce in tempo reale osservazioni fondamentali per comprendere la dinamica del legame chimico.[3]

Nell'articolo viene ricordato che:

Negli ultimi anni sono stati compiuti grandi progressi da diversi gruppi utilizzando assorbimento, emissione, diffusione e spettroscopia ionica per sondare la regione di transizione rilevante. Senza risoluzione temporale diretta sono stati usati questi metodi ingegnosi, recensiti di recente da Polanyi, Kinsey e Bro-

oks e Curl, per ottenere informazioni sulle dinamiche nella regione dello stato di transizione di alcune reazioni elementari. Gli esperimenti sono su una scala temporale più lunga rispetto alla durata degli stati di transizione, ma negli spettri si riflette, sebbene irrisolta, l'evoluzione nel tempo di questi stati. Anche studi in tempo reale di picosecondi delle reazioni sono inadeguati per osservazioni dirette nella regione dello stato di transizione.



Fig. 7. John C. Polanyi e Ahmed Zewail.

¹⁰ John Charles Polanyi (1929) è un chimico ungherese, naturalizzato canadese, figlio di Michael Polanyi. Professore di chimica all'Università di Toronto, per la maggior parte della sua carriera, si è concentrato sulle dinamiche chimiche, tentando di determinare la meccanica di una reazione e le proprietà delle specie chimiche nello stato di transizione. Nel 1986 ha vinto il premio Nobel per la chimica (insieme a D. Herschbach e Y.T. Lee), per i loro contributi alle dinamiche dei processi chimici elementari.

¹¹ Ahmed Hassan Zewail (1946-2016) è stato un chimico egiziano, noto come il «padre della femtochimica». Nel 1999 è stato insignito del Premio Nobel per la Chimica per i suoi studi sugli stati di transizione delle reazioni chimiche utilizzando uno spettroscopio al femtosecondo. È stato il primo egiziano a vincere un Premio Nobel in campo scientifico.



Fig. 8. Dwayne R.J. Miller.

La chimica al femtosecondo su scala temporale può essere definita come il campo della dinamica chimica interessato all'atto stesso di rompere o creare un legame chimico. Su questa scala temporale le dinamiche molecolari sono «congelate» e quindi si dovrebbe essere in grado di osservare la completa evoluzione dell'evento chimico dal tempo zero, passando per lo stato di

transizione e in definitiva formando prodotti [3].

In figura 6 è schematizzato lo spettrometro al femtosecondo.

Nel 1995 Polanyi e Zewail (Fig. 7), dopo numerose ricerche, pubblicarono, su *Account of Chemical Research*, un lungo articolo sull'osservazione diretta dello stato di transizione [4].

Queste ricerche hanno comportato l'uso di laser per innescare prima una reazione chimica e quindi sondare il campione nei femtosecondi successivi. Per illustrare i tempi inimmaginabili coinvolti, vale la pena notare che ci sono più femtosecondi in un solo secondo, che secondi in 31 milioni di anni.

Nell'articolo sono riportati esempi riguardanti il «cronometraggio» dello stato di transizione per reazioni di dissociazione, di isomerizzazione, di estrazione e di scambio. Esso termina con un paragrafo che offre un ponte fra presente e futuro.

Questo ponte è stato attraversato da Dwayne R.J. Miller¹² (Fig. 8) con il suo gruppo di ricerca. Nel 2013, per la prima volta, il gruppo di Miller ha «catturato» i moti atomici chiave durante una reazione molecolare [5].

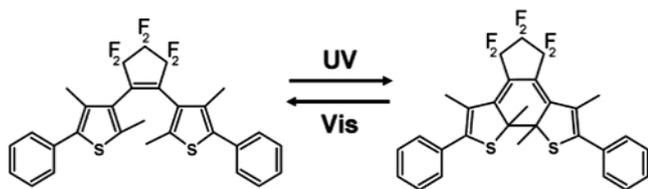


Fig. 9.

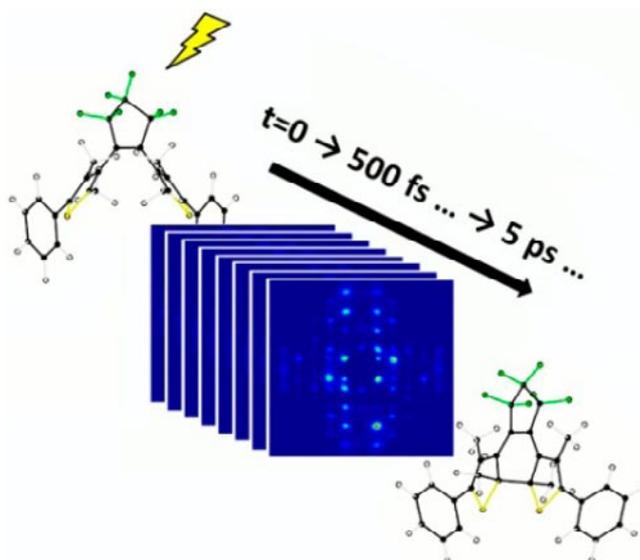


Fig. 10. Schema dell'esperimento del gruppo di Miller [5].

Sono stati in grado di identificare i cambiamenti strutturali che sono cruciali per la reazione di chiusura dell'anello fotoindotta (Fig. 9) in un cristallo singolo di un derivato del diarilietene (per l'esattezza il 1,2-bis (2,4-dimetil-5-fenil-3-tienil) perfluorociclopentene).

I ricercatori hanno usato la tecnica della diffrazione elettronica al femtosecondo. Immediatamente dopo la fotoeccitazione, sono stati risolti cambiamenti strutturali al subpicosecondo associati alla formazione di uno stato eccitato intermedio ad anello aperto. Il movimento chiave è la rotazione degli anelli tiofenici, che riduce significativamente la distanza tra gli atomi di carbonio reattivi prima della chiusura dell'anello. Successivamente, sulla scala di pochi picosecondi, moti torsionali localizzati degli atomi di carbonio portano alla formazione del fotoprodotto ad anello chiuso. Queste osservazioni dirette dei moti molecolari che guidano una reazione chimica organica sono state rese possibili solo attraverso lo sviluppo di una sorgente a impulsi di elettroni ultra luminosi¹³ per catturare i moti atomici entro il numero limitato di campionamenti e la bassa velocità di acquisizione dati dovuta alla intrinsecamente scarsa conducibilità termica e limitata fotoreversibilità dei prodotti organici. In figura 10 è schematizzato l'esperimento.

La figura 11 mostra le immagini di diffrazione dell'anello completamente aperto per i vari orienta-

¹² R. J. Dwayne Miller (1956) è un chimico canadese, professore all'Università di Toronto. I suoi campi di ricerca sono la chimica fisica e la biofisica. È noto soprattutto per il suo lavoro nella scienza dei laser ultraveloci, nella spettroscopia risolta nel tempo e nello sviluppo di nuove sorgenti di elettroni a femtosecondi. I suoi studi hanno consentito l'osservazione in tempo reale dei moti atomici durante i processi chimici e ha fatto luce sulla correlazione struttura-attività che è alla base della biochimica.

¹³ Una sorgente di elettroni ultraluminosi è un'apparecchiatura che produce impulsi di elettroni con degenerazione minore di 1.

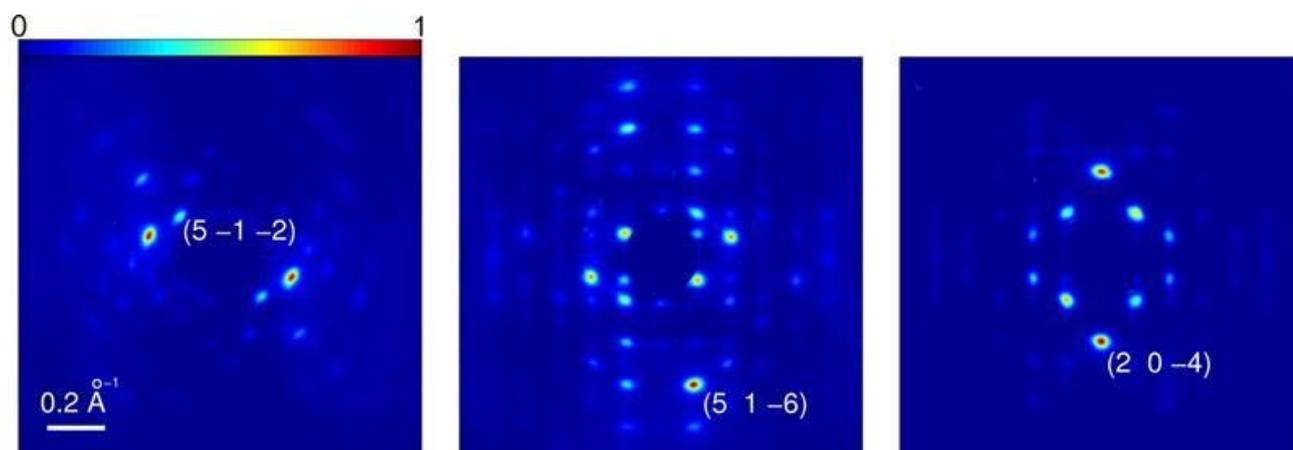


Fig. 11. Immagini di diffrazione dell'anello aperto del diariletene (figura adattata dal ref. 5).

menti dei cristalli. Ogni immagine corrisponde alla media di 5-10 diversi campioni.

In un altro esempio, hanno seguito sei movimenti essenziali durante un trasferimento di carica metallo-metallo in un cristallo molecolare organometallico, con risoluzione spaziale fino a un centesimo di angstrom.

Questi film hanno rivelato come solo un piccolo numero di movimenti atomici siano la chiave per guidare la reattività. E Miller sottolinea che questi esperimenti stanno ora fornendo informazioni su sistemi di reale rilevanza per i chimici.

«Ora possiamo dire ai nostri colleghi organici “Guarda qui ci sono le modalità chiave, troverai un punto critico” questo è il punto a metà strada che definisce lo stato di transizione. Ora pensate a come modificarlo», afferma Miller. Quindi ora abbiamo una nuova base intuitiva che è un ibrido di struttura e dinamica per pensare di nuovo a come funziona la chimica. È qui che Miller ritiene che ci sia stata l'evoluzione dal lavoro di Michael Polanyi e Henry Eyring negli anni '30 [6].

Comunque la ricerca è andata avanti, con nuove tecniche, come la spettroscopia Raman stimolata a femtosecondi¹⁴ [7], la spettroscopia di correlazione di fotoni a raggi X¹⁵ [8] e la spettroscopia a microonde millimetriche a impulsi variabili linearmente nel tempo¹⁶ [9].

Bibliografia

- [1] H. Eyring, M. Polanyi, Uber einfache Gasreaktionen, *Z. Phys. Chem. B*, 1931, **12**, 279; Engl. Transl.: On Simple Gas Reactions., *Z. Phys. Chem.*, 2013, **227**, 1221-1245.
- [2] S. Sato, On a New Method of Drawing the Potential Energy Surface, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 592-593.
- [3] A.H. Zewail, Laser Femtochemistry, *Science*, 1988, **242**, 1645-1654.
- [4] J.C. Polanyi, A.H. Zewail, Direct Observation of the Transition State, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 119-1322.
- [5] H. Jean-Ruel et al., Ring-Closing Reaction in Diarylethene Captured by Femtosecond Electron Crystallography, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 15894-15902.
- [6] J. Durrani, Caught on camera the transition state is giving up its secrets, *Chemistry World Weekly*, 28 Sept. 2020.
- [7] G. Batignani, C. Ferrante, T. Scopigno, Accessing excited state molecular vibrations by femtosecond stimulated Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 7805 (DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c01971).
- [8] F. Perakis and C. Gutt, Towards molecular movies with x-ray photon correlation spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 19443 (DOI: 10.1039/d0cp03551c).
- [9] K. Prozument et al, Photodissociation transition states characterized by chirped pulse millimeter wave spectroscopy, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 2020, **117**, 146 (DOI: 10.1073/pnas.1911326116).

¹⁴ La spettroscopia Raman stimolata a femtosecondi e risolta nel tempo (FSRS) è una tecnica potente per lo studio della dinamica strutturale e vibrazionale ultraveloce nei sistemi dopo che sono stati otticamente eccitati.

¹⁵ X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS) è una nuova tecnica che sfrutta un fascio coerente di raggi X di sincrotrone per studiare la dinamica di un campione. Viene utilizzata per studiare la dinamica lenta di vari processi di equilibrio e non equilibrio che si verificano nei sistemi di materia condensata.

¹⁶ La spettroscopia rotazionale ad onde millimetriche pulsate e amplificate determina in modo univoco, per ogni prodotto di reazione polare, le specie, i conformeri, le concentrazioni relative, la percentuale di conversione da precursore a ciascun prodotto e, in alcuni casi, la distribuzione della popolazione nello stato vibrazionale.

Pasquale Fetto

✉ pasquale.fetto@didichim.org

Wolfgang Fritz London

WOLFGANG FRITZ LONDON nacque a Breslavia (Polonia) il 7 marzo 1900 (Fig. 1). Iniziò i suoi studi universitari in filosofia presso le università di Bonn, Francoforte, Gottinga, Monaco. Conseguì presso l'università di Monaco all'età di 21 anni il Ph.D. in filosofia e svolse a Parigi gli studi di post-dottorato. Avvertendo la grandissima importanza dei progressi in atto nella fisica, iniziò i suoi studi, lavorando presso Max Born, Arnold Sommerfeld e Erwin Schrödinger a Monaco e Zurigo. È stato ricercatore a Zurigo e Roma con una borsa di studio Rockefeller e docente all'Università di Berlino. All'Università di Berlino ha scritto sul meccanismo delle reazioni chimiche e sull'interpretazione della meccanica quantistica delle forze di Van der Waals. Nel 1927 apparve un articolo insieme al collega fisico Walter Heitler in cui forniva la spiegazione della meccanica quantistica all'interazione e al legame omeopolare della molecola di idrogeno. Fu la prima di numerose scoperte profonde nel campo della materia condensata. I suoi principali lavori furono quelli in collaborazione con Walter Heitler, che permisero loro di elaborare la teoria del legame di valenza. London coniò l'espressione «effetto dispersione» per l'attrazione tra due atomi di gas rari. Oggi questa attrazione è spesso definita come «forza di London».



Fig. 1. Wolfgang Fritz London.

e si trasferì in Inghilterra. Fu nominato professore presso l'Università di Oxford. Fu a Oxford che nel 1934 sviluppò con suo fratello Heinz (1907-1970) una teoria fenomenologica della superconduttività, apportando un contributo significativo alla comprensione delle proprietà elettromagnetiche dei superconduttori. Nel 1936 si spostò in Francia all'Università di Parigi dove venne nominato «Maitre de Recherches» al College de France divenendo in seguito Direttore di Ricerca.

Nel 1938 a Parigi, ricordando la dubbiosa previsione statistica di Bose-Einstein di strani fenomeni di condensazione in un gas ideale, London aveva previsto nella sua fase fluida l'isotopo leggero dell'elio. Usando questa previsione compì un passo importante verso la spiegazione dello stato superfluido nel liquido He-4. London è stato il primo fisico teorico a riconoscere un fenomeno ormai noto come condensazione di Bose-Einstein (BEC). London è stato anche uno dei primi autori ad avere ben compreso il principio della *simmetria di gauge* (elaborata da Hermann Weyl) nel contesto della allora nuova meccanica quantistica.

Nel 1939 si recò negli Stati Uniti. Nel 1945 divenne un cittadino naturalizzato statunitense. Fu professore di chimica alla Duke University. Nel 1949 ricevette una nomina congiunta in fisica e chimica ed è

$$\text{prima equazione di London} \quad \frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{\vec{E}}{\mu_0 \lambda_L^2}$$

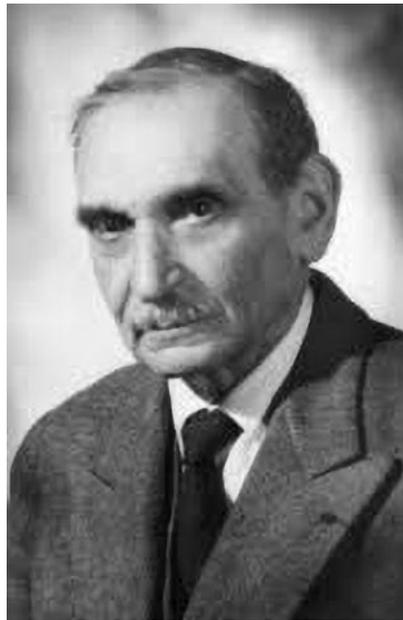
$$\text{seconda equazione di London} \quad \nabla \times \vec{J} = -\frac{\vec{H}}{\lambda_L^2}$$

Nel 1930 diede un trattamento unificato di interazione tra due atomi di gas nobile che si attraggono a grande distanza, ma a breve distanza sono repulenti.

Nel 1933 dopo l'approvazione delle leggi razziali, London (di origine ebraica) perse il posto all'Università di Berlino e fu costretto a lasciare la Germania

diventato un **James B. Duke Professor**. Nel 1953 fu insignito della **medaglia Lorentz** (un riconoscimento assegnato ogni quattro anni della Accademia reale delle arti e delle scienze dei Paesi Bassi). Morì, per infarto, a Durham (Carolina del Nord) nel 1954. La fisica teorica ebbe in Wolfgang Fritz London una delle figure chiave che contribuì, fuor di dubbio, al suo sviluppo nel ventesimo secolo. Contribuì fundamentalmente alle teorie del legame chimico e delle forze intermolecolari.

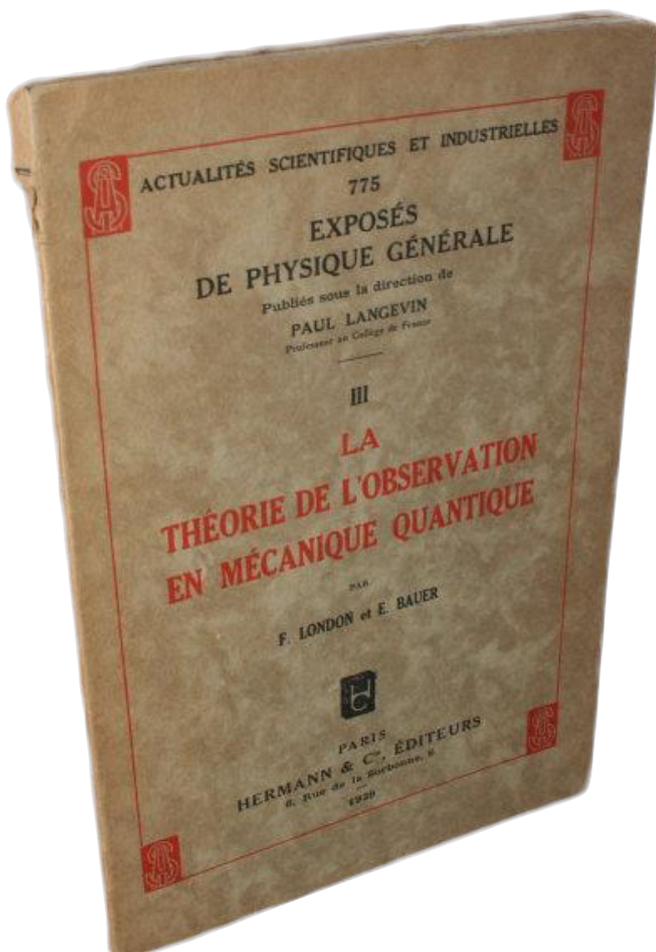
Con Edmond Bauer pubblicò nel 1939 un importante articolo: *La théorie de l'observation en mécanique quantique* che lo riportò ai suoi interessi per la filosofia.



Edmond Bauer.



Fritz London.



Insieme con Robert Eisenschitz (1898-1968), London ha dimostrato che questa repulsione è una conseguenza del requisito imposto alla funzione d'onda elettronica di essere antisimmetrica rispetto alla permutazione degli elettroni.

Un uomo tranquillo e schivo London ebbe una ricca e proficua corrispondenza con i principali chimici, fisici e biologi del suo tempo.

Dalla Duke University fu istituito, postumo, il *Fritz London Memorial Lectures*.

Nel dicembre 1972, John Bardeen ha istituito un fondo di dotazione «per perpetuare la memoria di Fritz London e promuovere la ricerca e la comprensione della fisica dell'Università Duke».

Bibliografia

- S. Califano, V. Schettino, *La nascita della meccanica quantistica*, Capitolo XIX: Le forze intramolecolari, Firenze University Press, Firenze 2018.
- F. London, Properties and applications of molecular forces, *Z. Phys. Chem.*, 1930c, **B11**, 222-223.
- F. London, Theory and systematics of molecular forces, *Z. Phys.*, 1930d, **63**, 245.
- F. London F., The general theory of molecular forces, *Trans. Faraday Soc.*, 1930e, **33**, 8-26.
- R. Eisenschitz, London F., Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften, *Zeitschrift für Physik* (English: Journal for Physics), 1930, **60**, 491. (Italiano: *Sulla relazione tra le forze di van der Waals e le forze di legame omopolari*)

Liberato Cardellini

✉ l.cardellini@univpm.it

Celebrando la vita di chimici inorganici: un'intervista a Vincenzo Balzani



Vincenzo Balzani.

Riassunto

Questa intervista descrive alcuni aspetti della storia e della vita scientifica di Vincenzo Balzani, dallo studio delle reazioni fotochimiche dei composti di coordinazione, ai processi di trasferimento degli elettroni, alle macchine molecolari. Vincenzo argomenta circa i valori sociali dell'insegnamento e della ricerca e della necessità di far comprendere ai cittadini di ogni età, bambini o adulti che siano, perché la chimica è così importante e utile. Discute anche della libertà di ricerca, dei problemi etici e delle responsabilità degli scienziati.

Abstract

This interview gives a glimpse on the story of Vincenzo Balzani's scientific life. From the study of photochemical reactions of coordination compounds, to electron transfer processes, to molecular machines. He talks about the social values of teaching and research work and the need to tell children and citizens why chemistry is so important and useful. He also discusses research freedom, ethical problems, and the responsibility of scientists.

Il 4 dicembre 2006, amici, colleghi e collaboratori dall'Italia e dall'estero, si sono riuniti, presso il Dipartimento di Chimica «Giacomo Ciamician» dell'Università di Bologna per festeggiare il settantesimo compleanno di Vincenzo Balzani e onorarlo come scienziato, educatore e uomo. Ignaro di questa celebrazione, rientrando dalle lezioni della mattina, trovò un folto gruppo che lo aspettava nel suo ufficio, in silenzio, che al suo ingresso ha fatto esplodere un lungo applauso (Fig. 1).

Laureato in Chimica *con lode*, nel 1960, presso l'Università di Bologna, con una tesi relativa alla fotochimica di sali complessi in soluzione. Dall'inizio degli anni '60 ha studiato in modo sistematico il comportamento fotofisico e fotochimico di diverse famiglie di composti di coordinazione. Negli anni '70 ha affrontato il problema della conversione dell'energia solare attraverso la scissione dell'acqua fotosensibilizzata.



Fig. 1. Il professore Jean-Marie Lehn che scrive la parola «Lucifero» (portatore di luce) sulla lavagna in occasione del compleanno di Vincenzo Balzani.

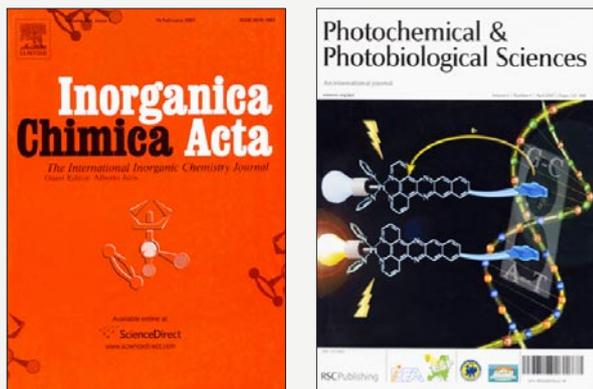


Fig. 2. Riviste di prestigio hanno dedicato un numero a Vincenzo Balzani in occasione del suo settantesimo compleanno.

Nel 1975 ha dimostrato, per la prima volta, le proprietà ossidanti dello stato eccitato luminescente del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, un complesso estremamente importante, ampiamente utilizzato da allora in molti processi fotochimici, chemiluminescenti ed elettrochemiluminescenti. Negli anni '80 ha studiato il comportamento fotochimico e fotofisico dei complessi di Ru(II)-polipiridina, mostrando che le proprietà dello stato fondamentale ed eccitato di una tale classe di composti può essere controllato da un'opportuna scelta di ligandi. Ha inoltre investigato i complessi ciclometallati Pt(II), Pt(IV), Rh(III) e Pd(II), che sono attualmente impiegati per lo sviluppo di diodi che emettono luce. Dal 1983 ha iniziato a studiare il meccanismo dell'energia bimolecolare e i processi con trasferimento elettronico rilevante per gli stati eccitati dei composti di coordinazione.

Un'intensa collaborazione con Jean-Marie Lehn (Università di Strasburgo, Francia) sui complessi luminescenti di ioni lantanidi ha fatto nascere l'idea di un sistema di antenne artificiali. Nel 1984 ha introdotto il concetto di chimica supramolecolare nel campo dei composti di coordinazione mostrando la possibilità di controllare le proprietà fotochimiche e fotofisiche tramite un'architettura molecolare intelligente. Negli ultimi 15 anni Vincenzo si è dedicato alla progettazione, realizzazione e caratterizzazione di «dispositivi e macchine» lavorando a livello molecolare, in collaborazione con S. Campagna, F. Pina, F. Vögtle e, soprattutto, J. F. Stoddart.

Assemblando componenti molecolari e applicando i concetti derivati dai dispositivi macroscopici è stato in grado di costruire sistemi supramolecolari che svolgono funzioni specifiche in seguito alla stimolazione attraverso luce o altri input energetici esterni. L'attività di Balzani in chimica è documentata da oltre 500 pubblicazioni e il suo lavoro è stato riconosciuto con molti premi, in particolare la Medaglia d'Oro S. Cannizzaro della Società Chimica Italiana (Fig. 3), il Dottorato Honoris Causa dell'Università di Friburgo (Svizzera), la Cattedra Franqui dell'Università di Lovanio (Belgio), il Premio Europeo Italgas per la Ricerca e l'Innovazione, la Medaglia Porter per la Fotochimica, il Prix Franco-Italico della Società Chimica Francese, la Ziegler-Natta Lecture della Società Chimica Tedesca (Germania) e molte altre famose cattedre.

È stato anche nominato Grande Ufficiale dell'Ordine al Merito della Repubblica Italiana (Fig. 4). Vincenzo Balzani è un insegnante brillante ed entusiasta. È in grado di spiegare i concetti difficili in modo sem-



Fig. 3. Vincenzo Balzani riceve una medaglia dal Presidente della Società Chimica Italiana, il Professor Franco De Angelis, al Congresso Generale della Società, Firenze, settembre 2006.

Fig. 4. Vincenzo Balzani con il presidente della Repubblica Italiana, Carlo Azeglio Ciampi e la moglie del presidente, Franca Pilla, al Quirinale, nel 2001.



plice e ha una particolare abilità nello spiegare i concetti scientifici ad un pubblico privo di formazione scientifica. S'interessa molto delle questioni sociali ed etiche legate alla scienza e le sue applicazioni, e questo sarà uno degli argomenti dell'intervista.

Cominciamo dall'inizio: potresti parlarci un po' della tua infanzia?

Sono nato nel 1936 a Forlimpopoli (il Romano *Forum Popili*), una cittadina a circa 100 km a est di Bologna, nel centro della regione chiamata Romagna. Sono stato il secondo di tre bambini. Mio nonno e mio padre avevano una piccola azienda per la produzione del vino. La nostra casa era molto grande e, durante l'inverno, solo il soggiorno era riscaldato. Mi ricordo che durante le notti più fredde l'acqua del bicchiere sul comodino diventava gelata. È stato un momento difficile, che è diventato ancora più difficile pochi anni dopo a causa della Seconda guerra mondiale. Nel 1944 il fronte della guerra che attraversava l'Italia si è fermato per diversi mesi sulla «Linea Gotica», non lontano dalla nostra città e siamo stati costretti a trascorrere molti giorni e notti, insieme a diverse famiglie del vicinato, in un rifugio costruito sotto il seminterrato della nostra abitazione.

Ti è piaciuto andare a scuola? Quali sono le materie che apprezzavi di più?

Mi piaceva andare a scuola perché mi piaceva stare con altri bambini. Mi piaceva leggere e scrivere, ma ancora di più mi piaceva giocare a calcio e andare in bicicletta su e giù per una collina nelle vicinanze la nostra città. Alla scuola media ho scoperto che risolvere i problemi matematici erano abbastanza

gratificante. Pertanto, come passo successivo, decisi di andare al Liceo Scientifico nella vicina città di Forlì, a circa 8 km da Forlimpopoli. Mio fratello maggiore stava già frequentando la stessa scuola. Per alcuni anni facemmo i pendolari con l'autobus, perdendo molto tempo. Poi mio padre ci ha comprato una motocicletta che ci ha semplificato la vita.

Perché hai deciso di seguire una carriera scientifica?

Al Liceo Scientifico ero molto bravo in fisica e in matematica, e mi piaceva anche la filosofia e la storia. La mia prima aspirazione fu quella di diventare un ingegnere meccanico. In quarta liceo ho iniziato a studiare chimica e sono stato fortunato a trovare un insegnante, il professor Fiorenzo Fiorentini, che è stato in grado di organizzare un laboratorio chimico, un'iniziativa abbastanza insolita in questo periodo. Sono rimasto affascinato dalle reazioni chimiche che si verificano in laboratorio e ancora di più dalla possibilità di spiegare tali cambiamenti con i simboli e le regole stechiometriche. Pertanto, cambiai idea e decisi invece di scegliere chimica al posto d'ingegneria all'università. È stata davvero una buona scelta, perché la chimica non è solo utile e importante, ma credo, anche uno dei rami più belli e creativi della scienza.

Quali erano i tuoi interessi al di fuori della scuola?

Principalmente lo sport. Sono stato fortunato ad avere un buon insegnante di ginnastica fin dall'inizio liceo. A quel tempo c'era anche un tentativo del governo d'incoraggiare gli studenti a praticare l'atletica leggera. C'erano gare all'interno di ogni scuola



Fig. 5. Vincenzo Balzani nel 1953 durante una competizione a tre salti.

e, per i vincitori, a livello provinciale. Mi piaceva molto correre e saltare e così ho partecipato a diverse competizioni. Ero bravo nel salto in lungo e quindi sono entrato nella società di atletica leggera di Forlì. Iniziai a partecipare a concorsi a livello regionale e nazionale. L'allenatore mi chiese di provare con il salto triplo e abbiamo scoperto che ero particolarmente bravo in quella specialità. Era, tuttavia, un duro esercizio e presto sono incominciati i problemi con la schiena. Allora smisi con l'atletica leggera quando avevo circa 18 anni (Fig. 5).

Come la maggior parte dei giovani della mia regione, ho amato molto le moto e le auto veloci (ricordo che Ferrari, Maserati, Ducati, e Lamborghini venivano tutte costruite in Emilia-Romagna). Per alcuni anni ho partecipato a raduni regionali con una piccola auto veloce.

Come hai conosciuto Carla, la tua futura moglie?

Al liceo scientifico. In realtà eravamo nella stessa classe sin dall'inizio. Alla fine del primo anno di

scuola, quando avevamo 15 anni, ci siamo innamorati. Ora abbiamo quattro figlie, due figli e nove nipoti.

Sei famoso per il tuo lavoro sulla fotochimica. Come sei arrivato ad interessarti a questo argomento?

È stato per caso. Quando ero studente, durante il secondo anno del corso di Chimica all'Università di Bologna, iniziai a frequentare il laboratorio di ricerca del professor Vittorio Carassiti. In quel periodo, uno dei colleghi di Carassiti stava provando per ottenere gli spettri Raman dei complessi del cianuro con il Molibdeno e il Tungsteno. Tuttavia, non ci riuscì, perché quei complessi subivano una decomposizione quando venivano irradiati con la lampada di eccitazione Raman. Quella foto-decomposizione intrigava Carassiti, che stava lavorando ai processi di sostituzione (termica) del ligando di complessi metallici. Pertanto, decise d'iniziare un'indagine sistematica sulle reazioni fotochimiche dei composti di coordinazione, un campo completamente inesplorato a quel tempo, e mi chiese di fare i primi esperimenti. Dovrei aggiungere che nel nostro dipartimento c'era un'antica tradizione di fotochimica organica, risalente all'inizio del secolo scorso, quando Giacomo Ciamician, uno dei primi pionieri, si esibì in molti esperimenti sul tetto dell'edificio usando il sole come sorgente luminosa (Fig. 6).

Perché Giacomo Ciamician è ancora oggi famoso?

Giacomo Ciamician fu docente di Chimica all'Università di Bologna dal 1889 al 1922. Ispirato dalla ca-

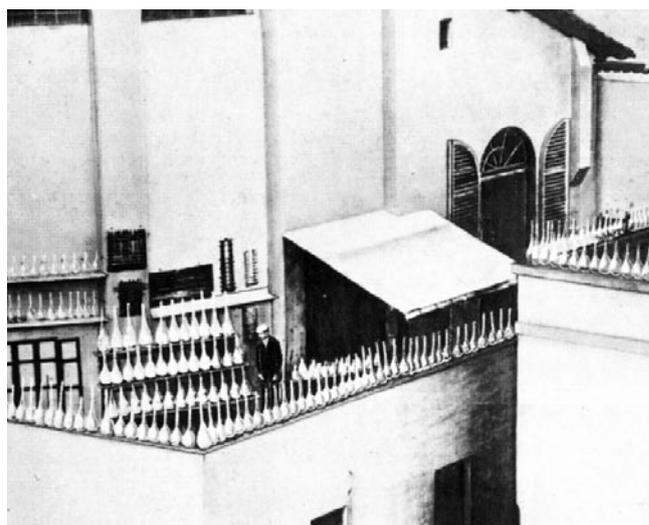


Fig. 6. Il professor Giacomo Ciamician, che osserva i contenitori sotto l'irradiazione solare sul tetto del suo laboratorio all'Università di Bologna, Italia, 1910.



Fig. 7. Il professor Vincenzo Balzani con i due padri della fotochimica inorganica: Vittorio Carassiti (al centro) e Arthur W. Adamson. Foto scattata nel 1992, in occasione di un Simposio internazionale organizzato a Ferrara (Italia) in onore di A. W. Adamson.

pacità delle piante di sfruttare l'energia solare, fu il primo scienziato ad indagare le reazioni fotochimiche in modo sistematico. In una famosa conferenza presentata all'VIII Congresso Internazionale di Chimica Applicata, che ha avuto luogo a New York nel 1912 [1], suggerì di sostituire «l'energia solare fossile» (cioè il carbone) con l'energia che la Terra riceve dal sole ogni giorno. In particolare, ha previsto la produzione di carburanti mediante reazioni fotochimiche artificiali (fotosintesi artificiale), che è ancora uno degli obiettivi più importanti della ricerca attuale nel campo della chimica. La possibilità di ottenere carburanti (in particolare di idrogeno) dall'energia solare risolverebbe davvero due grandi problemi della società attuale: energia e ambiente. La parte finale del discorso di Ciamician è meravigliosa e vale la pena riprenderla quasi interamente:



Fig. 8. Vincenzo Balzani e i suoi primi collaboratori, molto entusiasti del nuovo spettrofotometro (1970).

Dove la vegetazione è ricca, la fotochimica può essere lasciata alle piante. [...] Sulle terre aride sbocceranno colonie industriali senza fumo e senza ciminiere; foreste di tubi di vetro e edifici di vetro sorgeranno ovunque; all'interno di questi avranno luogo i processi fotochimici che finora sono stati il segreto custodito delle piante, ma che verrà perfezionato dall'industria umana che saprà come far portare frutti ancora più abbondanti della natura, perché la natura non va di fretta mentre l'umanità sì. E se in un lontano futuro le riserve di carbone si esauriranno completamente, la civiltà non sarà bloccata da questo, perché la vita e la civiltà continueranno finché il sole splenderà! Se la nostra civiltà nera e nervosa, basata sul carbone, sarà seguita da una più quieta civiltà basata sull'utilizzo dell'energia solare, ciò non sarà dannoso per il progresso e per la felicità umana.

Quali sono i tuoi risultati più interessanti nel campo della fotochimica dei composti di coordinazione?

Per diversi anni, prima con il professor Carassiti e poi più avanti con il mio gruppo, ho svolto studi sull'interazione della luce con varie famiglie di composti di coordinazione (Figg. 7-9). Utilizzando lampade visibili e UV con filtri d'interferenza adeguati e attinometri chimici, abbiamo misurato le rese quantiche delle fotoreazioni a diverse lunghezze d'onda d'eccitazione per poter comprendere le relazioni tra la natura della banda irradiata e la fotoreazione osservata. Tra i vari risultati, abbiamo dimostrato che l'abbastanza diversa foto-reattività e fotoluminescenza dei complessi Co(III) e Cr(III) potrebbe essere facilmente spiegata sulla base delle differenti configurazioni elettroniche e proprietà redox dei due ioni metallici. Dopo 10 anni di intensi studi, il pro-



Fig. 9. Il gruppo di Vincenzo Balzani sul tetto del dipartimento «Ciamician» nel 1973. Foto di V.B.

fessor Carassiti ed io abbiamo scritto la monografia *Photochemistry of coordination compounds* [2] che è stata una fonte d'ispirazione per molti giovani fotochimici negli ultimi 35 anni.

E i tuoi studi sulle reazioni di trasferimento elettronico?

Fu la fotochimica a portarmi nel campo dei processi a trasferimento elettronico. All'inizio degli anni '70 è diventato evidente che gli stati eccitati elettronicamente delle molecole sono contemporaneamente migliori ossidanti che riducenti rispetto allo stato fondamentale corrispondente. A quel tempo usavamo ampiamente $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ come un fotosensibilizzatore a trasferimento di energia. Abbiamo deciso di studiare le proprietà redox dello stato eccitato luminescente di questo complesso e abbiamo dimostrato che era certamente in grado di poter giocare il ruolo di un agente riducente [3]. Negli anni successivi abbiamo usato la chimica fotoredox di $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ non solo per convertire la luce in energia chimica (reazioni endoergoniche), ma anche l'energia chimica in luce (processi chemiluminescenti ed elettro-chemiluminescenti). Un brillante spin-off di quegli studi fu la scoperta di una «luciolina artificiale» ottenuta accoppiando le proprietà chemiluminescenti di $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ con la reazione oscillante di Belousov-Zhabotinski [4].

Nel periodo 1980-1988, in collaborazione con il gruppo di A. von Zelewsky (Università di Friburgo, CH), abbiamo studiato il comportamento fotochimico e luminescente di più di un centinaio di complessi $\text{Ru}(\text{II})$ -poli-piridina, dimostrando che è possibile mettere a punto le proprietà dello stato fondamentale ed eccitato attraverso una scelta adeguata dei ligandi [5]; questo documento ha ricevuto finora più di 2000 citazioni in letteratura. Questo lavoro ha aperto la strada ad un ampio uso di complessi metallici di poli-piridina in una varietà di processi di trasferimento di elettroni foto-indotti d'interesse fondamentale e pratico, ad esempio, nella sensibilizzazione con colorante delle celle fotoelettrochimiche. Il mio interesse per le reazioni con trasferimento di elettroni non finì lì. Nel 2001, curai un manuale di cinque volumi sul trasferimento di elettroni in chimica [6] con contributi da decine di esperti nei vari argomenti di questo campo.

Cosa sono le macchine molecolari e come è possibile costruirle?

A metà degli anni '80 ci siamo resi conto che la chimica supramolecolare stava aprendo la strada alla progettazione e alla realizzazione di dispositivi e macchine a livello molecolare. Ho illustrato questo

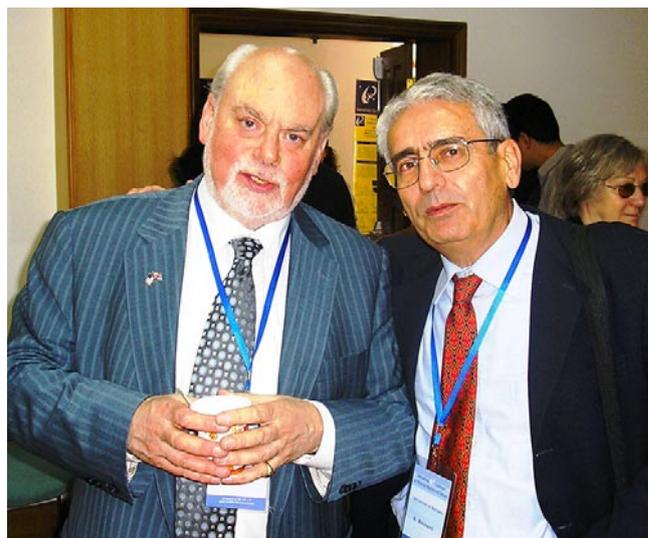


Fig. 10. Vincenzo Balzani con il professor J. Fraser Stoddart alla «International Conference on Molecular Machines and Sensors (ICMMS'07)», Shanghai, maggio 2007, in occasione del 65° compleanno del professor Stoddart.

argomento per la prima volta al NATO Meeting (Capri, Italia, 1987) [7] e qualche anno dopo nella monografia *Supramolecular photochemistry* scritta con F. Scandola [8]. La nostra idea era che i concetti macroscopici di un dispositivo o una macchina possono essere estesi a livello molecolare. Un dispositivo o macchina molecolare è un assieme di un numero discreto di molecole progettate per realizzare una funzione specifica: ciascun componente molecolare compie un'azione semplice, mentre l'intera struttura supramolecolare svolge una funzione più complessa, che risulta dalla cooperazione delle varie componenti molecolari. Ovviamente le idee non sono sufficienti nella chimica e siamo stati fortunati ad iniziare delle collaborazioni durature e redditizie con alcuni gruppi di chimici che si occupavano di sintesi, in particolare quelli di Fraser Stoddart (a quel tempo a Birmingham, ora UCLA) e Fritz Vögtle (Università di Bonn, Germania).

Dispositivi e macchine molecolari, come quelli del mondo macroscopico, hanno bisogno di energia per operare. Il modo più ovvio per fornire energia ad una macchina molecolare è, a prima vista, attraverso una reazione chimica esoergonica. Lavorare attraverso input di energia chimica, tuttavia, implica un'aggiunta di reagenti freschi («carburante») in qualsiasi fase del ciclo di lavoro, con la concomitante formazione di prodotti di scarto. La nostra formazione fotochimica ci ha suggerito che un'alternativa, e molto più conveniente, fonte di energia per realizzare macchine molecolari funzionanti, è la luce. Seguendo questa idea, negli ul-

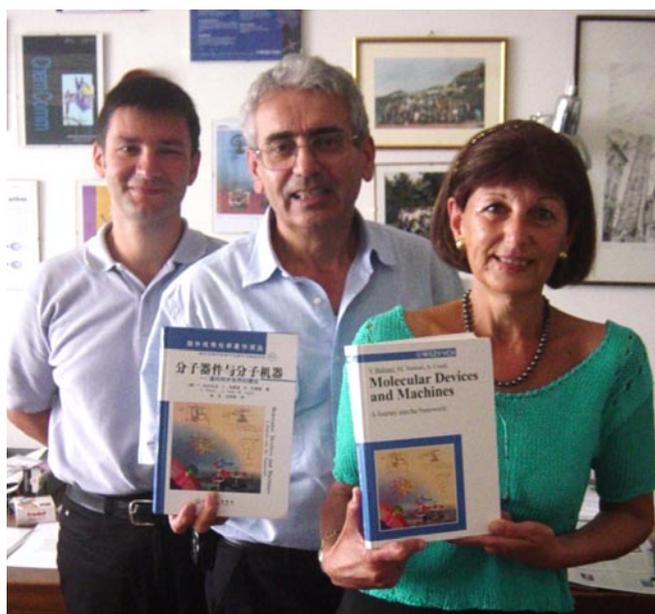


Fig. 11. Vincenzo Balzani, Alberto Credi e Margherita Venturi, autori del libro *Molecular devices and machines*, mostrano le edizioni inglese e cinese del libro.

timi 15 anni abbiamo studiato una moltitudine di dispositivi e macchine molecolari artificiali alimentate dalla luce. Un ulteriore vantaggio offerto dalla luce è che, oltre a fornire energia, può anche essere usata per “leggere” lo stato del sistema e quindi per controllare e monitorare le sue attività. Questi e molti altri concetti sono stati discussi in una monografia [9] che è stata tradotta in cinese e giapponese (Fig. 11).

Due esempi particolarmente interessanti di macchine molecolari, studiate in collaborazione con il gruppo del professor Fraser Stoddart, sono illustrati di seguito. Il dispositivo molecolare a due componenti mostrato in Figura 12 si comporta come un ascensore su nanoscala [10]. Questo composto in-

terbloccato, che è di circa 2,5 nm di altezza e ha un diametro di circa 3,5 nm, è costituito da un componente treppiede contenente due diverse tacche – un centro di ammonio e un’unità di 4,4-bipiridinio – a differenti livelli in ciascuna delle sue tre gambe. Questi ultimi sono interbloccati da un host tritopico, che svolge il ruolo di una piattaforma che può fermarsi a due diversi livelli. Le tre gambe del treppiede terminano con dei piedi ingombranti che impediscono alla piattaforma di scappare. Inizialmente, la piattaforma risiede esclusivamente al livello ‘superiore’, ovvero con i tre anelli che circondano i centri di ammonio. Questa preferenza deriva da un forte legame idrogeno $N^+ - H \cdot O$ e dalle deboli forze stabilizzanti di accatastamento $\pi - \pi$ tra i nuclei aromatici della piattaforma e le componenti del treppiede.

All’aggiunta di una base forte non nucleofila di fosfene ad una soluzione di acetonitrile, si verifica la deprotonazione del centro di ammonio e, come conseguenza, la piattaforma passa al livello ‘inferiore’, ovvero con i tre anelli macrociclici che circondano le unità di bipiridinio. Questa conformazione è stabilizzata principalmente dalle interazioni donatore-accettore di elettroni tra le unità aromatiche ricche di elettroni della piattaforma e le unità di bipiridinio carenti di elettroni del componente treppiede. Una successiva aggiunta di acido ripristina i centri di ammonio, e la piattaforma ritorna al livello superiore. Il movimento ‘su e giù’ tipo ascensore corrisponde ad un interruttore quantitativo e può essere ripetuto, può essere monitorato mediante spettroscopia NMR, elettrochimica e spettroscopia di assorbimento e fluorescenza.

È interessante notare che i risultati sperimentali mostrano anche che la piattaforma opera compiendo tre distinti passi associati a ciascuno dei tre processi di deprotonazione-riprotonazione. Quindi, questa macchina molecolare ricorda più un animale con le gambe che un ascensore. Il movimento meccanico

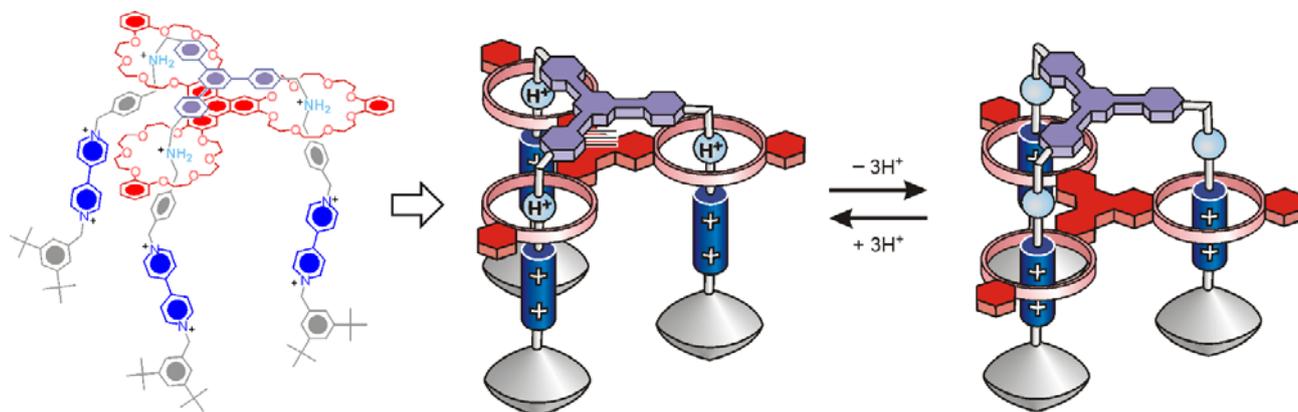


Fig. 12. Un ascensore molecolare.

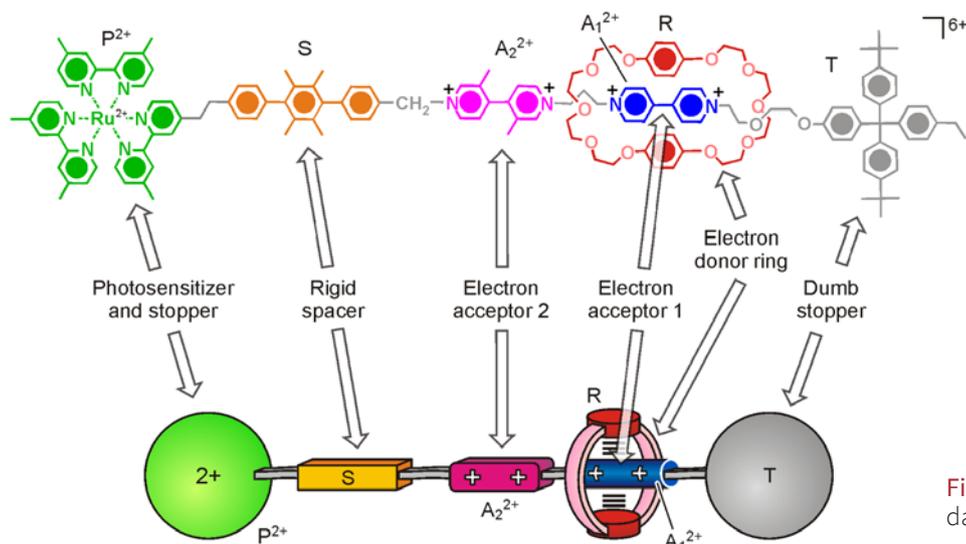


Fig. 13. Un nano-motore alimentato da luce visibile.

controllato acido-base è associato a notevoli modifiche strutturali, come l'apertura e la chiusura di una grande cavità e il controllo delle posizioni e proprietà delle gambe di bipyridinio. Questo comportamento può, in linea di principio, essere utilizzato per controllare l'assorbimento e il rilascio di una molecola ospite, un'applicazione d'interesse per lo sviluppo di sistemi di somministrazione di farmaci.

Il rotaxano mostrato in Figura 13 è stato appositamente progettato per ottenere il movimento tipo 'navetta' dell'anello nella soluzione lungo un binario foto-indotto [11]. Questo composto ha una struttura modulare; il suo componente ad anello R è un bis-*p*-fenilene-34-corona-10 π -elettrone-donatore, mentre la sua componente a manubrio è composta da diverse unità collegate covalentemente. Sono un complesso di Ru(II) poli-piridina (P^{2+}), un tipo *p*-terfenile distanziale rigido (S), delle stazioni 4,4'-bipyridinio (A_1^{2+}) e delle stazioni 3,3'-dimetil-4,4'-bipyridinio (A_2^{2+}) accettori di elettroni π , e un gruppo di tetraarilmetano come tappo terminale (T). L'unità basata sul Ru svolge il duplice ruolo di centrale energetica alimentata dalla luce che di tappo, mentre l'interruttore meccanico consiste nelle due stazioni che accettano l'elettrone e dal macrociclo elettrone-donatore.

Nell'isomero traslazionale stabile del rotaxano il componente R circonda l'unità A_1^{2+} , in accordo con il fatto che questa stazione è un accettore di elettroni migliore dell'altra. L'eccitazione attraverso la luce dell'unità fotoattiva P^{2+} è seguita dal trasferimento di un elettrone dallo stato eccitato alla stazione A_1^{2+} , che viene 'disattivata'. Come conseguenza, l'anello si sposta di 1,3 nm dalla stazione ridotta A_1^+ a A_2^{2+} . Successivamente, un processo di trasferimento di elettroni inverso

dalla stazione ridotta 'libera' A_1^+ all'unità ossidata P^{3+} ripristina il potere di accettore di elettroni della stazione A_1^{2+} . Come conseguenza, avviene il movimento di ritorno dell'anello da A_2^{2+} a A_1^{2+} . In conclusione, l'assorbimento della luce visibile da parte del complesso-Ru P^{2+} provoca un movimento dell'anello in avanti e indietro senza generare alcun prodotto di scarto.

Questi risultati incredibili sfidano l'immaginazione: puoi suggerire un loro uso didattico?

Credo che questo tipo di chimica possa aiutare i giovani studenti a capire che la chimica non è un insieme di formule ostili, difficili da scrivere e reazioni difficili da bilanciare, e che esiste un mondo inesplorato ed eccitante che può essere scoperto a livello molecolare, nanometrico.

Perché la nanotecnologia?

Perché la progettazione bottom-up, la costruzione e il funzionamento di dispositivi e macchine su scala molecolare è in realtà una questione di nanoscienza e nanotecnologia [12]. I chimici sono in grado di manipolare le molecole (cioè le entità materiali più piccole con forme e proprietà distinte) e sono quindi in una posizione ideale per sviluppare strategie bottom-up per la costruzione di dispositivi e macchine nanoscopici.

Qual è la tua opinione su questi nuovi sviluppi?

Dove si sta dirigendo il settore?

Queste sono domande importanti. Sono ancora coinvolto nella ricerca sulle nanoscienze e mi piace molto fare questo lavoro. Negli ultimi anni, tuttavia, ho iniziato a chiedermi dove sta andando questa scienza. La mia sensazione personale è che scienza

e tecnologia da sole non ci porteranno dove dobbiamo essere tra qualche decennio. Questo è il motivo per cui, nella seconda edizione del nostro libro su *Molecular Devices and Machines*, Alberto Credi, Io e Margherita Venturi abbiamo incluso un capitolo intitolato “Science and society”. Dal punto di vista scientifico, la mia speranza è che la nanoscienza e la nanotecnologia, nelle mani dei chimici, troverà mezzi più efficienti per convertire la luce solare in forme utili di energia.

Sei conosciuto per il tuo interessamento per le questioni etiche e per il coinvolgimento nei movimenti di pace. Esistono delle relazioni tra valori etici e l'efficacia dell'insegnamento?

L'insegnamento è una grande responsabilità. Certamente, gli studenti e la società si aspettano che un professore di scienze insegni la sua materia al miglior livello possibile. Ma credo che non sia abbastanza. Abbiamo bisogno d'insegnare agli studenti non solo cosa sia la scienza e come usarla ma anche come distinguere ciò che vale la pena fare con la scienza. Abbiamo bisogno che gli insegnanti dicano agli studenti che scienza e tecnologia devono essere usati per la pace, non per la guerra; per alleviare la povertà, non per mantenere i privilegi; per ridurre, non per aumentare il divario tra paesi sviluppati e sottosviluppati; per proteggere, non per distruggere il nostro pianeta che, al di là di qualsiasi sviluppo prevedibile della scienza, rimarrà l'unico posto dove l'umanità può vivere.

So per esperienza che agli studenti piace molto avere insegnanti motivati da valori etici. Come Giacomo Ciamician ha detto circa 100 anni fa, il primo dovere di un insegnante dovrebbe essere quello di «formare», non quello di «informare» gli studenti. I giovani hanno bisogno di modelli per modellare la loro vita e i loro atteggiamenti.

Qual è oggi il ruolo degli scienziati nel nostro mondo?

Alcuni scienziati s'interessano solo della propria ricerca. A loro non importa la situazione del mondo; al massimo, sono marginalmente interessati ai piccoli problemi della loro comunità locale. Credono che la scienza dovrebbe essere assolutamente libera di crescere perché «la conoscenza ha un valore intrinseco». Pertanto, lottano per avere più fondi per le loro ricerche e non si fanno problemi a ricevere denaro da compagnie farmaceutiche che imbrogliano i consumatori, dalle imprese multinazionali che compiono operazioni di sciaccallaggio verso i paesi sottosviluppati e addirittura le istituzioni militari.

Non sono assolutamente d'accordo con questo modo di pensare. Non siamo più ai quei tempi in cui la scienza poteva essere fatta solo per divertimento e gli scienziati potevano vivere in una torre d'avorio. È inaccettabile il creare solo perché possiamo. La storia dimostra che la creatività ha molto spesso un lato diabolico oscuro: inquinamento, bombe atomiche, armi biologiche... Ma c'è un altro aspetto, non meno importante, che di solito viene tralasciato dalla maggior parte di noi, scienziati della parte ricca del globo: nella situazione attuale, la ricerca scientifica di solito avvantaggia solo i ricchi e quindi aumenta il divario tra i ricchi e i poveri.

Gli scienziati responsabili, nel creare le nuove scienze e tecnologie con la massima cura morale, dovrebbero anche svolgere il ruolo di cittadini autorevoli, informati e preoccupati del pianeta Terra. Abbiamo bisogno di scienziati capaci di produrre scienza di prima classe, ma anche impegnati nell'aiutare a cambiare ciò che è sbagliato nell'organizzazione sociale e politica delle nostre nazioni e del mondo intero.

Insieme ai tuoi colleghi, t'impegni a mostrare l'importanza della chimica ai bambini e ai cittadini. Perché?

Perché la chimica permea ovunque la vita di tutti i giorni e allora una minima conoscenza della chimica è essenziale per i cittadini. Nelle nostre conferenze pubbliche cerchiamo di combattere la chemofobia e spiegare che la chimica è una scienza meravigliosa che non dovrebbe essere associata con i risultati (ad esempio, l'inquinamento) del suo cattivo utilizzo. Mostriamo anche che “chimica” non è l'opposto di “naturale”, come alcuni annunci pubblicitari ingannevoli suggerirebbero, perché *tutto ha una natura chimica*. Il mondo intero, inclusi noi stessi, è un libro scritto usando atomi e molecole, cioè nel linguaggio chimico.

Quali sono i tuoi suggerimenti per ispirare gli studenti, per portarli a dare il massimo?

Il primo suggerimento è: scegli di lavorare nel campo che ti aggrada di più. Se non ti piace quello che stai facendo, non c'è speranza di ottenere risultati utili e interessanti. Credo che l'atteggiamento di uno scienziato verso la sua ricerca dovrebbe essere quello di un amante. Uno scienziato deve pianificare gli esperimenti e guardare ai risultati ottenuti con cura e amore. Solo così si può avere successo. Come diceva Szent-Gyorgyi: «Le scoperte consistono nel vedere cose che tutti hanno visto e pensare a quello che nessuno ha pensato». Se ami quello che stai facendo, non dirai mai che stai lavo-

rando duro e sarai in grado di pensare a ciò che nessuno ha pensato.

In molti paesi, ai giovani non piace studiare le scienze. È possibile insegnare Chimica in modo accattivante?

La Chimica è il mondo che ci circonda, che è indubbiamente molto complesso, ma anche affascinante, intrigante e, in una certa misura, comprensibile. Lo studio della Chimica è attraente se una parte delle osservazioni di ciò che accade nel mondo reale; per esempio, com'è possibile che se abbiamo una rosa nella nostra mano, percepiamo il suo odore; o perché il vino può trasformarsi in aceto. La chimica è interessante quando sveliamo il mondo sorprendente di molecole, questi oggetti in scala nanometrica che, a causa della loro dimensione, forma, struttura e proprietà specifiche sono in grado d'ignorarsi o riconoscersi l'un l'altra, auto-assemblarsi, reagire, assorbire o emettere fotoni, accettare o donare elettroni.

Per poter dare alla gente un'idea di cosa sia la chimica, troviamo anche utile mostrare la somiglianza tra chimica e linguaggio: gli atomi sono le lettere della materia, le molecole sono le parole, i sistemi supramolecolari sono le frasi e così via, con l'uomo e la biblioteca al vertice della rispettiva scala di complessità.

Siamo vicini a una crisi energetica, e lo sviluppo sta per raggiungere un limite. Gli scienziati cosa suggeriscono?

Quello dell'energia è il numero uno ma, in nessun modo, l'unico problema per l'umanità. Cibo, acqua, salute, ambiente, educazione, popolazione, guerra, democrazia sono altre questioni importanti. Infatti, il nostro è un mondo molto fragile. I politici si dovrebbero rendere conto che la Terra è un'astronave con risorse limitate che trasporta 6,5 miliardi di persone. Escludendo la luce proveniente dal Sole, la Terra è un sistema chiuso. Questa semplice considerazione ci dice che nel lungo termine potremo contare solo sull'energia solare [13]. Apparentemente, né i politici né i loro consulenti economici sono a conoscenza di questa inevitabile conclusione. Né sono a conoscenza del principio per cui una crescita economica illimitata su un pianeta finito non è possibile.

Nei paesi ricchi viviamo in società in cui i concetti di «abbastanza» e «troppo» sono stati rimossi, mentre non ci preoccupiamo dei paesi sottosviluppati. Imparare a dire abbastanza, tuttavia, è una condizione necessaria per un mondo sostenibile. Stabilire l'equità non è solo un dovere morale, ma anche un

bisogno fondamentale per creare un mondo pacifico. Gli scienziati dovrebbero spiegare chiaramente questi concetti a tutti i cittadini e in particolare agli economisti e ai responsabili politici.

I problemi di sostenibilità ed equità, infatti, mettono l'umanità davanti a un bivio: se prendiamo la via dell'etica, sulla base della conservazione delle risorse, riduzione degli sprechi, relazioni umane e solidarietà globale, possiamo costruire un mondo piacevole e pacifico; l'altro, quello del consumo, del beneficio personale e dell'egoismo porterà a rapine, invasioni, rivoluzioni, migrazioni di massa, e guerre, e finirà con la distruzione del pianeta.

La seconda ipotesi può essere considerata pessimistica. Ma ciò nasce dalla consapevolezza della gravità della situazione. Un vecchio proverbio dice che l'unica differenza tra un ottimista e un pessimista è che quest'ultimo è meglio informato. Un miope ottimismo basato sull'inconsapevolezza non permetterà al genere umano di muoversi verso un vero progresso. Per vivere nel terzo millennio, abbiamo bisogno di un nuovo modo di pensare e nuovi modi di relazionarci ai problemi del mondo. Vi è una grande necessità di diffondere informazioni sulla condizione del nostro mondo. Solo la conoscenza può aiutarci a prendere la decisione giusta al fine di raggiungere la sostenibilità e porre rimedio alle disparità, in modo da rendere meno fragile la nostra nave spaziale Terra durante il suo viaggio attraverso questo nuovo secolo.

Tornando all'energia, credo che l'energia a fissione nucleare non sia la risposta giusta per combattere le iniquità e creare un mondo più pacifico. Dovremmo ridurre il consumo di energia e fare affidamento sulle energie rinnovabili che sono distribuite in tutto il mondo. Per quanto riguarda l'energia solare, dovremmo intensificare i nostri sforzi, non solo per aumentare l'efficienza di conversione in calore ed elettricità, ma anche verso il raggiungimento della scissione fotochimica dell'acqua, un processo proposto dal mio gruppo molti anni fa [14]. Un efficiente generazione di idrogeno dall'acqua attraverso l'energia solare risolverebbe la crisi energetica e diversi problemi ambientali. Trovare il modo per risolvere la crisi energetica è davvero la «grande sfida» della chimica.

La libertà di ricerca è questione di dibattito. Cosa pensi dell'utilizzo di embrioni umani per la ricerca?

La maggior parte degli scienziati afferma che non dovrebbero esserci restrizioni sulla ricerca. In linea di principio, sono d'accordo, ma vorrei fare due osservazioni. Innanzitutto, la ricerca oggi è molto co-

stosa, quindi bisogna stabilire delle priorità. Questa è una limitazione intrinseca alla libertà di ricerca. Ad esempio, dovremmo dare priorità alla ricerca sulle cellule staminali, che può essere utile per curare l'Alzheimer malattia dei ricchi nei Paesi occidentali o alla ricerca sulla malaria, l'HIV e altre malattie che colpiscono i poveri nei Paesi sottosviluppati?

Secondo, e più importante, per poter *conoscere*, l'uomo deve *agire*. Ogni azione umana è in realtà ispirata da obiettivi e valori, e obiettivi e valori non sono mai «neutrali». Agire significa usare metodi e causare effetti, sia materiali che culturali. Pertanto, credo che la libertà di ricerca non possa essere un valore assoluto in una società civile. L'etica viene prima. Sugli embrioni, credo che non dovrebbero essere prodotti e utilizzati per la ricerca scientifica.

Qualcosa sul tuo gruppo di ricerca e le tue numerose collaborazioni?

Ho avuto, e ancora ho, l'inestimabile privilegio di lavorare in un gruppo composto da colleghi altamente motivati, affidabili, amichevoli e collaboratori. Gran parte del merito per i miei successi va a loro. Certo a volte ci sono problemi e difficoltà, ma riusciamo a superarli con discussioni franche. Abbiamo incontri di gruppo ogni settimana, e anche una lunga tradizione di allegri picnic. Quello che si svolge a maggio nella mia casa di campagna raccoglie tra le 50 e le 60 persone, compresi i figli dei colleghi e studenti. Il mio unico rimpianto è che negli ultimi 5 anni io non ho potuto permettermi di partecipare alla partita di calcio che regolarmente si svolge in tale occasione (Fig. 14).

Di significativa importanza, ovviamente, sono state anche anno dopo anno, le collaborazioni con scienziati eccezionali di tutto il mondo: Franco Scandola,



Fig. 14. Vincenzo Balzani che gioca a calcio con i componenti del suo gruppo nel 1995.



Fig. 15. Il professor Vincenzo Balzani con il professor Jean-Marie Lehn nel 2006.

Alex von Zelewsky, Jean-Marie Lehn, Sebastiano Campagna, Jean-Pierre Sauvage, Fernando Pina, Fritz Vögtle, Fraser Stoddart e molti altri. Tali collaborazioni ci hanno permesso di raggiungere risultati che sarebbe stato altrimenti impossibile raggiungere e, non meno importante, hanno creato una rete di amicizie che hanno reso il nostro lavoro molto più piacevole e tranquillo.

Collabori con molti scienziati eccezionali. Che cosa potresti dire su Jean-Marie Lehn?

Secondo me Jean-Marie è il miglior scienziato vivente nel campo della Chimica. Ha molte nuove fantastiche idee. Ammiro il fatto che abbia continuato a lavorare in chimica anche dopo aver vinto il Premio Nobel. In molti casi, uno scienziato, non appena riceve il premio Nobel, crede di essere come Dio e inizia a parlare sentenziosamente su tutto. Non si dovrebbe mai dimenticare cosa Niccolò Macchiavelli ha dichiarato: "Ci sono persone che credono di sapere tutto, ma questo è tutto ciò che sanno" (Figg. 15 e 16).

C'è una domanda che ti avrebbe fatto piacere rispondere?

Sì. La domanda sarebbe: quale ruolo tua moglie, Carla, ha giocato nella tua carriera? E la risposta è: Carla è stata una costante fonte di sostegno e incoraggiamento da quando ci siamo incontrati al liceo e avevamo 15 anni. Ha interrotto la sua carriera come ricercatrice nel campo della mineralogia per dedicarsi alla nostra famiglia in crescita. Ora abbiamo sei figli e nove nipoti. Come ogni altra famiglia, abbiamo attraversato periodi difficili, ma siamo persone fortunate per via della forza del nostro matrimonio.



Fig. 16. Vincenzo Balzani mentre presenta la conferenza di apertura al 17° ISPPCC, Dublino, giugno 2007.

Bibliografia

- [1] G. Ciamician, The photochemistry of the future, *Science*, 1912, **36**, 926, 385-394.
- [2] V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of coordination compounds*, Academic Press, London 1970.
- [3] G. S. Laurence, V. Balzani, Reduction by the triplet charge-transfer state of tris(bipyridyl)ruthenium(II). Photochemical reaction between tris(bipyridyl) ruthenium(II) and thallium(III), *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 12, 2976–2982.
- [4] F. Bolletta, V. Balzani, Oscillating chemiluminescence from the reduction of bromate by malonic acid catalyzed by tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II), *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 15, 4250-4251.
- [5] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**, 85-277.
- [6] V. Balzani (Ed.), *Electron Transfer in Chemistry*, vol. 1-5, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [7] V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola, in: V. Balzani (Ed.), *Supramolecular photochemistry*, Reidel, Dordrecht 1987, p. 1.
- [8] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular photochemistry*, Horwood, Chichester 1991.
- [9] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular devices and machines. A Journey into the nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim 2003. A new, revised and updated edition of the book will appear in winter 2008.
- [10] J.D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J.F. Stoddart, A molecular elevator, *Science*, 2004, **303**, 5665, 1845-1849.
- [11] V. Balzani, M. Clemente-León, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2006, **103**, 5, 1178-1183.
- [12] V. Balzani, Nanoscience and nanotechnology: a personal view of a chemist, *Small*, 2005, **1**, 3, 278-283.
- [13] N. Armaroli, V. Balzani, The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities, *Angew. Chem. Int.*, 2007, **46**, 1-2, 52-66.
- [14] V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta, M. Gleria, Solar Energy Conversion by Water Photodissociation: Transition metal complexes can provide low-energy cyclic systems for catalytic photodissociation of water, *Science*, 1975, **189**, 4206, 852-856.
-
 Traduzione autorizzata dal *Coordination Chemistry Reviews*, volume 252, issues 23-24, December 2008, pages 2446-2455. Ringrazio il Professor Philip Gale (Editore, University of Sydney) per l'autorizzazione.

Roberto Soldà

✉ roberto.solda@libero.it

Approfondimento relativo a «L'origine della vita, l'asimmetria e... l'attività ottica»

«...Nella nostra vita quotidiana abbiamo a che fare con una quantità, difficilmente immaginabile a prima vista, di sostanze otticamente attive: mangiamo pane otticamente attivo, carne otticamente attiva, abitiamo in case, indossiamo vestiti, leggiamo libri formati da cellulosa otticamente attiva. Le proteine dei nostri muscoli e dei nostri tessuti, il glicogeno del nostro fegato e del nostro sangue, gli enzimi e gli ormoni che permettono il nostro sviluppo e regolano i nostri processi biologici, sono tutti otticamente attivi. I composti che si trovano in natura sono otticamente attivi perché gli enzimi che ne provocano la formazione – e spesso le sostanze di partenza di cui essi sono formati – sono essi stessi otticamente attivi. Però circa l'origine di questi enzimi otticamente attivi le nostre idee sono ancora molto vaghe e puramente ipotetiche».

(R.T. Morrison, R. N. Boyd, *Chimica organica*)

«...L'asimmetria di cui stiamo discutendo è dunque fragile, ma costantemente presente nella materia viva, a cui è forse necessaria evolutivamente affinché non subentrino «errori» spaziali nella costruzione delle proteine. Resta da discutere il secondo, ben più misterioso perché: ancora con Aristotele, quello della causa efficiente. Ammessa, o almeno sospettata l'utilità dell'asimmetria (ci sono altre asimmetrie: quella in questione è stata chiamata chiralità; com'è facile dare nomi greci alle cose che non si capiscono! Dopo, sembra di capirle meglio), ci si domanda di dove essa abbia potuto trarre origine. Evidentemente, da un'altra asimmetria, ma quale? ...»

(Primo Levi, *L'asimmetria e la vita*)

RIASSUNTO

Di solito l'origine della vita e l'asimmetria sono argomenti che vengono trattati ormai da tempo, a diversi livelli, nella scuola secondaria sia di primo grado che di secondo grado.

Ma la loro presentazione potrebbe essere forse più interessante e motivante per gli allievi se tali argomenti venissero posti in relazione, collegandoli tramite un semplice esperimento sull'attività ottica, realizzabile con materiali e reattivi facilmente disponibili o reperibili in qualsiasi tipo di scuola.

In questo articolo si forniscono delle osservazioni e indicazioni utili per realizzare un tale approccio sperimentale a livello di chimica di base.

OSSERVAZIONI PRELIMINARI

È noto che, attualmente, l'argomento «L'origine della vita e l'attività ottica» non viene trattato nei corsi di scienze e di chimica di base perché, pure essendo molto attuale a livello di divulgazione scientifica, non si ritiene indispensabile per una formazione culturale non professionalizzante.

Di seguito, per gli insegnanti interessati a presentarlo ai loro allievi, vengono fornite anzitutto alcune indicazioni per «organizzare» un esperimento sull'attività ottica.

Quindi, nel contesto della discussione relativa a tale esperimento, è abbastanza facile «guidare» gli allievi all'interpretazione microscopica delle loro osservazioni introducendo il discorso sull'isomeria ottica e sull'attività ottica delle sostanze chirali (nozioni di base relative a miscele racemiche, distinzione tra configurazione e potere rotatorio, separazione di isomeri ottici).

E, in riferimento all'origine della vita, risultano plausibili le domande:

- Nel caso dell'origine della vita, perché alcune molecole fondamentali per la vita e la sua origine hanno un'asimmetria specifica?
- Perché gli amminoacidi che formano le proteine hanno la configurazione L, mentre gli zuccheri del DNA quella D?
- Come sono sorte l'asimmetria e l'attività ottica?
- Come è avvenuta la selezione delle sostanze asimmetriche che hanno originato la vita degli organismi viventi?

- È giustificata l'affermazione: *l'origine della vita è una questione di asimmetria?*

In questo modo ogni insegnante può approfondire l'argomento in base alle capacità di apprendimento dei suoi allievi e spiegare che molte ricerche e studi sono stati fatti e si fanno per dare una risposta a tali domande e altre collegate, ma il mistero dell'asimmetria, dell'attività ottica in relazione all'origine della vita è ancora aperto.

Infatti, come è noto, per quanto riguarda specificatamente il problema dell'origine dell'omochiralità in natura, ricerche recenti hanno dato una risposta alle domande riguardanti il modo attraverso il quale si è passati da un minuscolo eccesso enantiomerico (ee%) alla purezza ottica completa sia attraverso cinetiche di autocatalisi in sistemi lontani dall'equilibrio sia attraverso sistemi di equilibrio termodinamico.

Ma quale, tra i modelli proposti, sia stato messo in atto durante l'evoluzione biologica non è ancora stabilito. E ciò che rimane più incerto è il modo in cui si è rotta la simmetria iniziale che comprendeva parti eguali dei due enantiomeri.

L'itinerario didattico

Prerequisiti:

1. Concetti elementari di chimica, fisica e biologia a livello di biennio di scuola secondaria di secondo grado come da indicazioni nazionali curricolari e programmi.
2. Conoscenze relative alla luce polarizzata.
3. Conoscenze relative all'asimmetria. In particolare, è necessario insegnare (se già non è stato insegnato nella scuola secondaria di primo grado) come «prevedere» se una molecola è asimmetrica (chirale), mediante la prova della *non sovrapposizione delle immagini speculari relative alla struttura della sostanza in esame*.
4. Conoscenze relative all'origine della vita (esperimenti di Redi, Spallanzani, Miller) e alle due teorie dell'evoluzionismo e del creazionismo.

Obiettivi

- a. Interpretazione microscopica dell'attività ottica e introduzione dell'isomeria ottica.
- b. Approfondimento del tema: attività ottica e omochiralità in connessione all'origine della vita.

Materiali e reattivi

- due lenti polaroid di occhiali
- un beker da 100 ml (o un contenitore di vetro)
- nastro adesivo scotch
- un puntatore laser (reperibile nei negozi di cartoleria o informatica)

- supporti per appoggiare il puntatore laser e il foglio bianco funzionante da schermo
- acqua distillata, D(+)-saccarosio, D(-)-fruttosio, cloruro di sodio, cloruro di ammonio
- L(+)-alanina e solfato di magnesio (reperibili facilmente in farmacia)

Nota: I sali NH_4Cl e MgSO_4 sono consigliati perché i ragazzi possono rendersi conto facilmente che le soluzioni acquose di NH_4Cl e MgSO_4 non presentano attività ottica a causa della simmetria delle strutture degli ioni NH_4^+ e SO_4^{2-} .

Modalità operative

Per le modalità operative, ogni docente può programmare ovviamente l'esperimento nel modo ritenuto più adatto per la sua classe e secondo il tempo disponibile e le possibilità.

In ogni caso, secondo me, sarebbe consigliabile preliminarmente un «esperimento di cattedra» che ponga in evidenza la «costruzione» del dispositivo funzionante da polarimetro e il suo funzionamento utilizzando, ad esempio, soluzioni acquose di NaCl , NH_4Cl e di saccarosio.

Poi, a seconda del tempo disponibile e del metodo di lavoro di ogni collega, l'esperimento può essere proposto, come altri esperimenti di chimica di base, fornendo eventualmente agli allievi una scheda con le istruzioni.

Procedimento

Fase 1. Assemblamento e azzeramento del dispositivo

Si fissano, con nastro adesivo, una lente polaroid in corrispondenza della «finestra» del puntale laser e l'altra lente sulla parete posteriore del beker in modo «incrociato», tale cioè che non si osservi il puntino colorato della luce laser sullo schermo.

Fase 2. «Test» di attività ottica

Si versa nel beker la soluzione in esame e se, sullo schermo, si osserva il puntino colorato di luce la sostanza è otticamente attiva. Altrimenti non è otticamente attiva.

Nella figura (Fig. 1) viene riportato schematicamente un semplice possibile «assemblamento» del dispositivo.

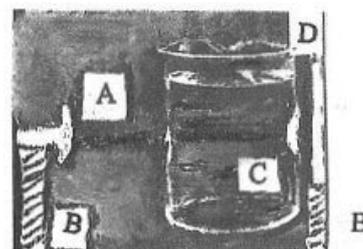


Fig. 1.

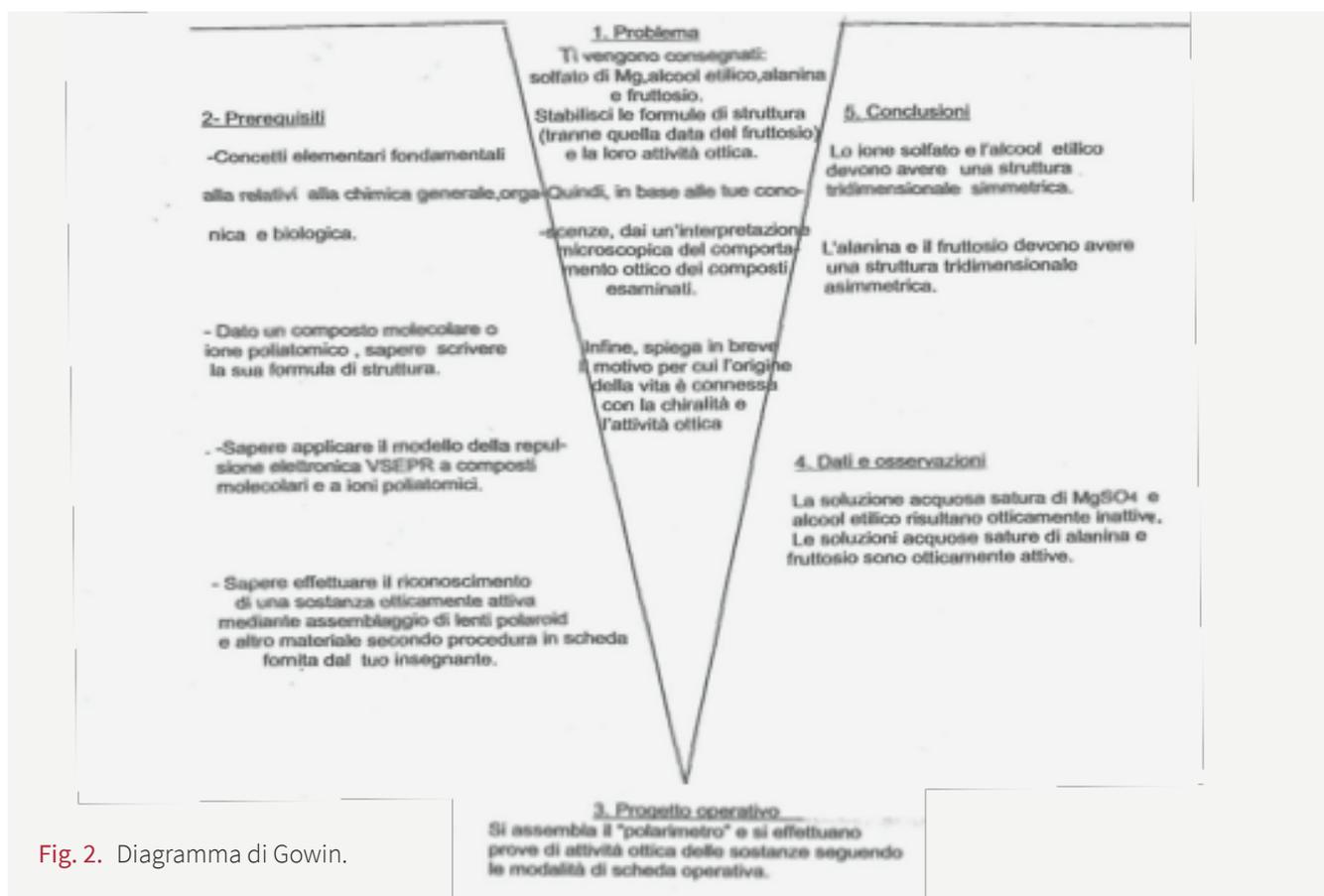


Fig. 2. Diagramma di Gowin.

Il tempo necessario per l'esercitazione è circa due ore. A titolo indicativo, se può essere utile, si fornisce un diagramma di Gowin elaborato anni fa da un gruppo di miei allievi nel corso di un esperimento proposto come *problem solving* (Fig. 2).

Conclusione

Si ritiene che il semplice esperimento proposto in questo articolo sia adeguato a fare conseguire gli obiettivi prefissati agli allievi di un corso di chimica di base. Ovviamente, in scuole come i Licei o ad indirizzo chimico professionalizzante in cui sia disponibile un polarimetro, tale esperimento potrebbe essere utilizzato, ad un livello «avanzato», non solo per *misurare* l'attività ottica, ma per altri approfondimenti in chimica organica, analisi chimica e biologia.

Ringraziamenti

Si ringraziano, per l'interessamento e per le utili osservazioni relative alla stesura di questo articolo, il dr. Luca Legnani del Centro di Ricerca The Scripps Research presso l'Università della California di San Diego e il Prof. Angelo Vianello dell'Università di Udine

BIBLIOGRAFIA

[1] R.T. Morrison, R. N. Boyd, *Chimica organica*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano 1965.

[2] P. Levi, L'asimmetria e la vita, *Bollettino dell'Unione Matematica Italiana*, serie 8, vol. 1-A, La Matematica nella Società e nella Cultura (1998), n. 2, 131-141.
 [3] G. Natta, M. Farina, *Stereochimica Molecole in 3D*, Edizioni Scientifiche e tecniche, Mondadori, Milano 1968.
 [4] G. D. Guerra, *L'origine della vita*, D'Ettoris Editori, Crotona 2016.
 [5] J. L. England, Statistical physics of self-replication, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 121923.
 [6] S. Kauffman, Question 1: Origin of Life and the Living State, *Orig. Life Evol. Biosph*, 2007, **37**, 315-322.
 [7] D. G. Blackmond, *The origin of biological homochirality*, *Cold Spring Harbor Perspect. Biol.*, 2010, **2**, 002147.
 [8] A. J. Wagner, D. Y. Zubarev, A. Aspuru-Guzik-D.G. Blackmond, Chiral sugars drive enantioenrichment in prebiotic amino acid synthesis, *ACS Cent. Sci.*, 2017, **3**, 4, 322-328.
 [9] A. Vianello, *Sapere e fede: un confronto credibile*, Forum Editrice Universitaria, Udine 2016.
 [10] L. Alessio, *L'origine della vita è una questione di asimmetria*, OggiScienza, 2 settembre 2019.
 [11] L. Legnani, *Into the impossible. The origins of life and the Work of Primo Levi*, YouTube, 16 Jul 2019, <https://www.youtube.com/watch?v=oB1id051MF8> (accessed 18 Feb 2021)

Adriano Francescangeli

Sezione Laboratori - Ufficio Antifrode • Direzione Territoriale IX - Puglia, Molise e Basilicata • Agenzia delle Dogane e dei Monopoli.

✉ adriano.francescangeli@adm.gov.it

Chimica, merci e sensorialità: un'interessante esperienza didattica

RIASSUNTO

Negli ultimi anni, il laboratorio chimico dall'Agenzia delle Dogane e Monopoli in Bari ha avviato una serie di iniziative nelle scuole finalizzate a portare a conoscenza degli studenti la funzione delle dogane con particolare riferimento ai suoi laboratori chimici. Per raggiungere tale obiettivo è stato sviluppato un seminario laboratoriale con attività sperimentali per le scuole medie e superiori che hanno già raggiunto una conoscenza base di chimica organica.

Il seminario è diviso in due parti. Nella prima è presentato il ruolo delle autorità doganali con specifico riferimento ai suoi laboratori chimici; nella seconda parte, si svolgono una serie di esperimenti guidati che ruotano attorno all'analisi organolettica degli oli vergini d'oliva secondo la metodica ufficiale adottata dai laboratori chimici doganali europei.

L'obiettivo di questo articolo è informare di questa esperienza didattica i docenti italiani di chimica delle scuole secondarie superiori e di portare alla loro conoscenza la realtà dei laboratori doganali.

ABSTRACT

Recently, the chemical customs laboratory of Bari has started to promote activities for students in order to make their role and services in the Apulia Region known and also to encourage students to study chemistry.

In order to achieve this, a two hour integrated lab-lecture was developed for students of middle and high school who have already gained a basic knowledge of organic chemistry.

The lecture is divided in two parts. In the first part, the role of custom authorities is shown (with specific regard to the customs chemical laboratories); in the second part, guided laboratory experiments are carried out revolving around the organoleptic properties of virgin olive oils, referencing the offi-

cial method adopted in the European customs laboratories.

The goal of this paper is to inform the Italian high school teachers about this didactic activity and to disseminate the important role of the customs laboratories.



I dazi doganali sono una tassa legata alla suddivisione geografico-amministrativa del territorio e al movimento delle merci. Essi hanno accompagnato la storia del commercio da tempi antichissimi in Oriente e in Occidente come dimostrato da diversi ritrovamenti archeologici quale ad esempio la famosa Tariffa di Palmira del 137 a.C. [1, 2].

La riscossione dei dazi doganali e l'esercizio stesso dell'autorità doganale hanno rappresentato in misura più o meno marcata nel tempo, rispettivamente, un importante introito per i governatori e uno strumento di controllo del territorio e delle popolazioni. Per raggiungere i loro obiettivi, sovente le autorità doganali venivano dotate di armi [1].

Pioniere di una nuova idea di autorità doganale, dotata di un supporto scientifico, è Antoine-Laurent de Lavoisier, nella Francia del diciottesimo secolo. Ritenuto il padre della chimica moderna, de Lavoisier partecipava di giorno alla riscossione delle tasse per poter finanziare i suoi esperimenti scientifici cui si dedicava la notte. Nello svolgere l'attività di esattore delle tasse, de Lavoisier metteva a disposizione i risultati dei suoi studi e le sue intuizioni a vantaggio dell'amministrazione finanziaria francese e del comparto produttivo locale. È a lui, ad esempio, che si deve lo sviluppo del sistema metrico decimale, per garantire l'uniformità di pesi e misure in tutta la Francia [3] La rivoluzione francese poneva fine al la-



Un antico laboratorio delle dogane.

Singapore (1885), Roma (1886), Madrid (1888) e Città del Capo (1891) [4].

Nel tempo i laboratori doganali crescono non solo da un punto di vista scientifico, ma anche in termini di funzioni grazie al continuo aggiornamento delle strumentazioni.

All'originario ruolo di protezione delle finanze degli Stati, si aggiunge la protezione della salute dei cittadini e dell'ambiente.

Negli ultimi anni, il laboratorio delle dogane di Bari ha avviato una serie di iniziative tese a diffondere presso gli studenti l'importanza del ruolo dei laboratori doganali e dei loro servizi sul territorio, ma anche a stimolare gli studenti allo studio della chimica.

A questo scopo, e a partire da un personale interesse dello scrivente per la divulgazione scientifica, è stato messo a punto un originale seminario della durata di due ore, corredato di attività sperimentali, destinato agli studenti di scuola superiore di I e II grado già in possesso di conoscenze di base della chimica organica: gruppi funzionali, conformazione molecolare e interazione sterica.

Il seminario è diviso in due parti, nella prima si descrive il ruolo delle autorità doganali con specifico riferimento ai suoi laboratori chimici; nella seconda parte vengono sviluppati una serie di esperimenti imperniati sull'analisi sensoriale applicata agli oli vergini d'oliva regolarmente utilizzata presso i laboratori doganali europei secondo rigorose norme internazionali [5].

A tal riguardo, l'analisi organolettica degli oli vergini d'oliva, prodotto certamente ben noto ai ragazzi italiani, offre uno spunto di grande interesse e curiosità al fine di presentare il significato e l'importanza della standardizzazione delle tecniche analitiche per la tutela del commercio internazionale.

La spiegazione e la sperimentazione dei principi a sostegno di tale analisi sono strategici per catturare

l'attenzione degli studenti e trasmettere nozioni di chimica.

Il seminario è stato tenuto nelle seguenti scuole:

- una classe di seconda media dell'Istituto comprensivo Mazzini-Modugno di Bari nel 2014;
- una classe quarta dell'I.I.S.S. Elsa Morante in Crispiano (Ta) nel 2015;
- tutte le 11 classi quarte e per i docenti di Scienze (nell'ambito di un progetto sull'alimentazione) del liceo Scientifico A. Scacchi di Bari nel 2016;
- una classe terza dell'Istituto Tecnico Agrario «Pantanelli-Monnet» di Ostuni (Br) nell'ambito del Concorso internazionale per i migliori oli extravergini biologici «Biol 2017».

L'obiettivo di questo articolo è informare di una positiva esperienza didattica i docenti italiani di chimica e di portare alla loro attenzione la storia dei laboratori doganali, che hanno svolto un ruolo fondamentale per lo sviluppo delle scienze merceologiche a livello internazionale [6-9]. Una realtà che ben si adatta a percorsi interdisciplinari che spaziano dalle scienze dure alla storia degli Stati europei ed in particolare dell'Unità d'Italia [1, 3-4, 6, 9]. I questionari, compilati da 180 ragazzi in modo anonimo, hanno dato evidenza di come l'esperienza didattica del seminario, li rendesse più consapevoli delle enormi potenzialità dei loro sensi.

L'organizzazione dell'attività, corredata di tutte le informazioni di supporto e della valutazione espressa dagli studenti, può essere approfondita nell'articolo *Demonstrating Real-World Applications of Chemistry in Customs Laboratories Facilitating Global Trade and Regulation by Guiding Students through Organoleptic Assessment of Olive Oil Using Their Senses of Taste and Smell* pubblicato dallo scrivente sulla rivista *Journal of Chemical Education* nel dicembre 2020 [10].

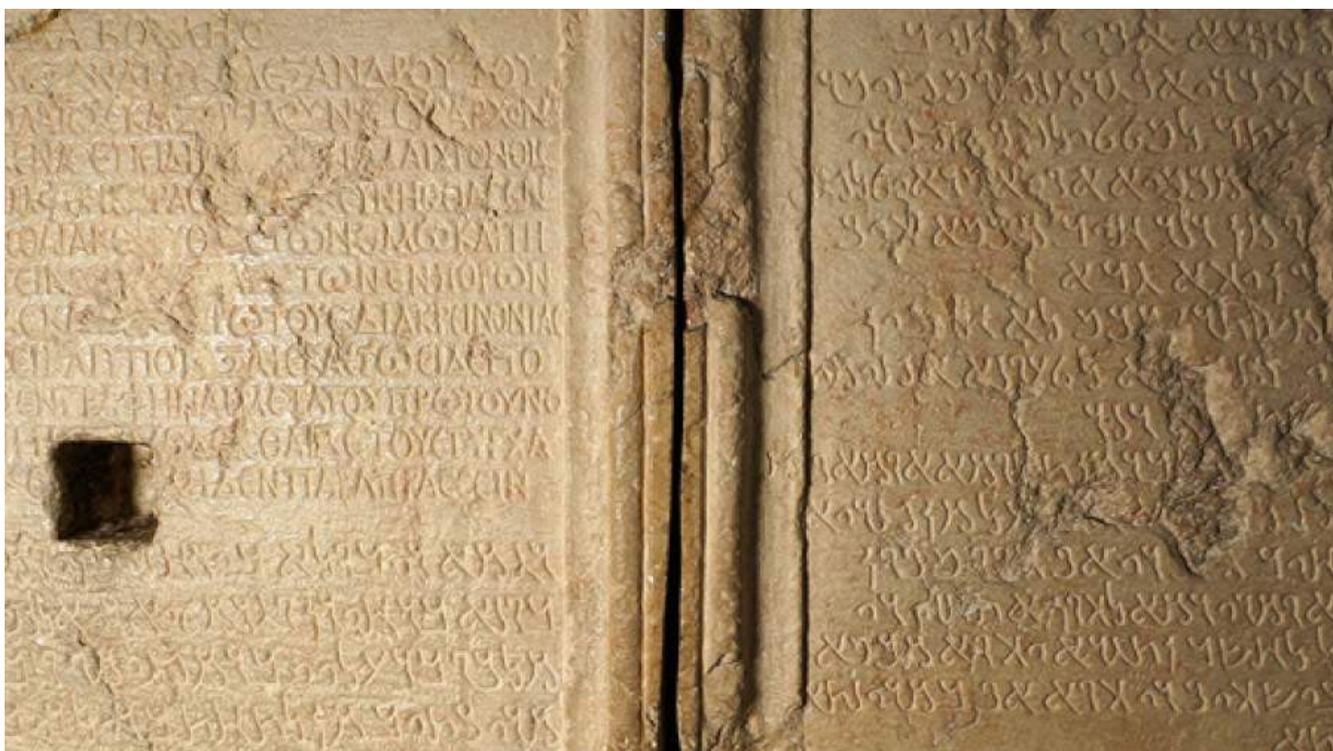
In una società altamente tecnologica, ove immagini ed *emoticon* hanno assunto un ruolo di primo piano per comunicare le nostre emozioni, le sperimentazioni sensoriali spingono gli studenti a riflettere sulla ricchezza e potenzialità dei propri sensi e su quanto articolata e complessa sia la nostra interazione con il mondo che ci circonda e la sua bellezza.

Ringraziamenti

L'autore desidera ringraziare l'Agenzia delle Dogane e dei Monopoli per l'autorizzazione alla pubblicazione di questo lavoro.

Bibliografia

- [1] A. Nicali, G. Favale, *The History of the Customs. A historical outline of customs and trade policy in Europe and the world*, De Luca Editori D'Arte, Roma 2004.
- [2] The State Hermitage Museum, Palmira Tariff, St. Petersburg 1998-2021, https://www.hermitagemuseum.org/wps/portal/hermitage/learn/interesting_themes/items/palmira_tarif.
- [3] G. Nagendrappa, Antoine-Laurent Lavoisier, *Reson.*, 2012, **17**, 11-22. DOI.org/10.1007/s12045-012-0002-2
- [4] I. Suay-Matallana, Customs laboratories, chemistry and excise: An historical introduction, *World Customs Organization News*, 2015, **77**, 34-36, 3.
- [5] Regolamento (CEE) n. 2568/91 e ss.mm. relativo alle caratteristiche degli oli d'oliva e degli oli di sansa d'oliva nonché ai metodi ad essi attinenti.
- [6] L. C. Newell, The centenary of Cannizzaro, *J. Chem. Educ.*, 1926, **3** (12), 1361. DOI: 10.1021/ed003p1361.
- [7] Agenzia delle Dogane e dei Monopoli, Stanislao Cannizzaro, <https://www.adm.gov.it/portale/-/stanislao-cannizzaro> (accesso 19/10/2020).
- [8] H. W. Wiley, Methods Of Analysis Of The Central Laboratory Of The Italian Customs House, *J. Am. Chem. Soc.*, 1905, **27** (4), 454-455.
- [9] R. Zingales, Raffaele Piria e Stanislao Cannizzaro, dal 1848 al 1860 e oltre: due chimici meridionali nell'Italia Risorgimentale e post-unitaria, *Quaderni di Ricerca in Didattica (Science)* 2012, **3**, 67-83.
- [10] A. Francescangeli, Demonstrating Real-World Applications of Chemistry in Customs Laboratories Facilitating Global Trade and Regulation by Guiding Students through Organoleptic Assessment of Olive Oil Using Their Senses of Taste and Smell., *J. Chem. Educ.* 2020, **97**, 12, 4400-4405 DOI: 10.1021/acs.jchemed.0c00367



La «Tariffa di Palmira» conservata al museo Ermitage di San Pietroburgo.

Pasquale Fetto

✉ pasquale.fetto@didichim.org

Il sorbitolo: dolcificante naturale

...ti si farà, per tuo ben far, nimico:
ed è ragion, ché tra li lazzi sorbi
si disconvien fruttare al dolce fico.
(Dante, *Inferno*, XV, 65)

Il Sorbo nella storia

Il nome *Sorbus* fu usato da **Catone il Vecchio** e da **Plinio** per indicare sia il *Sorbus domestica* che il *Sorbus torminalis*. La parola sorbo deriva dal latino «sorbus» che a sua volta viene dal celtico «sor» ed ha il significato di *aspro*. Le testimonianze dell'uso del sorbo sono molto antiche, le prime risalgono al 400 a.C. in Grecia; i Romani lo fecero conoscere al resto dell'Europa.

I frutti della pianta, coltivata nelle regioni mediterranee da tempi antichi, erano usati dai Romani, per l'elevato contenuto tannico, contro il vomito, la diarrea e i disturbi intestinali. **Teofrasto** scrive che gli alberi spontanei fruttificavano più raramente dei coltivati e i loro frutti (le sorbe) erano poco dolci. La pianta è ricordata nei *Capitolari*¹ di **Carlo Magno** e fu molto coltivata nel Medioevo.

Domenico Tamaro (1859-1939), nel *Trattato di Frutticoltura*, indica le varietà di *sorbo melo* e di *sorbo pero* coltivate in Italia con particolare attenzione ai periodi dell'anno in cui si ha la maturazione delle singole varietà. Tamaro evidenzia l'importanza che assume la coltivazione di sorbo pero dai cui frutti si ricava un *sidro* (da 100 kg di sorbe si ottengono 20 litri di sidro) che viene miscelato con quello ottenuto dalle mele e dalle pere.

Il medico **Galeno**, consigliava le sorbe, ancora acerbe, come rimedio contro la dissenteria grazie alle loro proprietà diuretiche, astringenti, antinfiammatorie, lenitive. Queste capacità medicinali sono

dovute ai principi attivi, sostanze peptiniche e tanniniche, acidi organici tra cui acido sorbico, malico, citrico, tartarico e sorbitolo (o sorbite).

L'uso dei frutti del *Sorbus domestica*, presso i Romani, è ampiamente documentato. Lo stesso **Catone** nel suo *De agri cultura* pone l'accento sull'importanza di avere questi frutti in dispensa: «Tenga in dispensa: pere secche, sorbe, fichi, uva passa, uva in marmitte, mele stanziane in doglio e tutti gli altri frutti che è uso conservare, anche quelli selvatici, li conservi ogni anno con diligenza». (*De Agri cultura* 144, CLII)

Virgilio, nelle *Georgiche* (III, 380), narrando delle popolazioni che vivevano nell'Europa dell'Est, a nord del Mar Nero, racconta che dopo la caccia al cervo nella neve si riunivano in grotte dove accendevano grandi fuochi e «trascorrono la notte nel gioco, e allegri imitano la bevanda delle vigne con quelle di orzo fermentato e acide sorbe».

Plinio, nella sua opera *Naturalis Historia*, riferisce che: «alcune di esse sono tonde come mele; alcune aguzze come pere, altre ovate come son certe mele, queste rinforzano tosto. Le tonde sono più odorose e più delicate che le altre. L'altre hanno sapore di vino».

Gli scritti di **Columella** Lucius Junius Moderatus, nato probabilmente a Cadice (4 d.C.-70 d.C.), sono considerati la più importante fonte circa la conoscenza dell'agricoltura nell'impero romano. Nel suo *De re rustica* dà consigli sulla piantagione: «le sorbe [...] piantale dopo la metà dell'inverno fino a metà febbraio», sul modo di conservarle «raccogliamole a mano con diligenza e mettile in piccoli orci spalmati di pece. Alcuni conservano molto bene il frutto nel vino passito o nel vino cotto, aggiungendovi una

¹ I capitolari sono delle leggi o ordinanze emanate dai re franchi. Il termine deriva dal latino *capitulare* che significa diviso in capitoli. L'opera legislativa di Carlo Magno è rappresentata da una serie di leggi dette appunto capitolari, che regolavano tutte le materie economiche, politiche, culturali e anche ecclesiastiche del regno. Il primo Capitolare fu emanato da Carlo Magno nel 779 ad esso ne seguirono altri giungendo a oltre sessanta di cui quarantasette furono emanati dopo l'incoronazione dell'800.



Fig. 1. *Sorbus domestica*.



Fig. 2. *Sorbus aucuparia* L. detto Sorbo degli uccellatori.



Fig. 3. *Sorbus aria* L. Crantz.

specie di tappo di finocchio secco dal quale le sorbe siano tenute bene in fondo».

Apicio Marco Gavio, gastronomo eccezionale, vissuto tra il 25 a.C. e il 37 d.C., raccomanda un piatto caldo e freddo con le sorbe. «Prendi delle sorbe, puliscile, pestale nel mortaio e passale allo staccio. Snerva quattro cervella scottate, mettile nel mortaio con una decina di grani di pepe, bagna di salsa e pesta. Aggiungi le sorbe e amalgama, rompi otto uova, aggiungi una tazza di Salsa. Ungi una padella pulita e mettila sulla brace calda sopra e sotto. Quando sarà cotta cospargi di pepe tritato fine e servi».

Dumas Alessandro (figlio), consigliava di mangiarle, quando raggiungono una condizione intermedia tra la putrefazione e la maturazione, stato che chiamava di «mezzo».

La botanica del Sorbo

La pianta appartiene alla famiglia delle *Rosacee-Pomoidee*; i fiori, di odore sgradevole, sono bianchi, piccoli e riuniti in grappoli corimbiformi. I frutti piccoli hanno l'aspetto di pomi ovoidali o piriformi con un diametro tra 2 e 4 cm e di colore bruno. È una pianta mediterranea che si trova in Spagna nei boschi montani, come anche nei boschi misti di sughere o insieme ai pini marittimi. La sua presenza, allo stato spontaneo, è dubbia nella Francia².

Si trova in Italia, nella Penisola Balcanica, nella Russia meridionale, in Asia Minore. Nome comune di varie specie di piante del genere *Sorbus* e in particolare di *Sorbus domestica*, arbusto, o albero; la varietà arborea può raggiungere l'altezza di 20 metri. È spontaneo in varie regioni del Mediterraneo e nell'Europa centrale. Si coltiva in molte varietà, per i frutti mangerecci (*sorbe* o *sorbole*).

Il **Sorbo domestico** (*Sorbus domestica* L.) ha caratteristiche sia arbustive che arboree. Di questa specie esistono due varietà: una con frutti piriformi (simili a piccole pere), e l'altra con frutti rotondi (simili a piccole mele) (Fig. 1).

I frutti, chiamati sorbe o sorbole, sono infruttescenze appartenenti alla categoria dei «falsi frutti»; le infruttescenze sono costituite da frutti piccoli disposti a grappolo detto **sirosio** (dal gr. *Σωρός*, *cumulo*) che hanno sapore acidulo per il rilevante contenuto di acido malico. Venivano in passato usati a scopo alimentare, ma oggi non vengono quasi più consumati. Poiché la maturazione avviene in autunno avanzato, esiste il rischio concreto di danneggiamento dei pomi per l'esposizione alle intemperie e la caduta, per questo motivo si preferisce, come per le nespole, coglierle in anticipo e farle maturare, o «ammezzire» in luogo chiuso. I pomi diventano scuri, morbidi e saporiti. Il frutto maturo ha un contenuto di zuccheri di circa il 20%, e viene consumato al naturale o utilizzato per la preparazione di marmellate.

Altre specie presenti in Italia sono: *Sorbus aucuparia* L. o Sorbo degli uccellatori (Fig. 2), *Sorbus aria* L. Crantz, o Sorbo montano (Fig. 3), *Sorbus torminalis* L. Crantz, o Ciavardello.

Il **Sorbus aria** L. Crantz, o Sorbo montano, prende il nome da Heinrich Johann Nepomuk von Crantz (Roodt, 25 novembre 1722 – Judenburg, 18 gennaio 1799) medico e botanico lussemburghese, naturalizzato austriaco. Crantz è l'abbreviazione standard utilizzata per le piante descritte da Crantz.

Il **Sorbus aucuparia** L. più noto come *Sorbo degli uccellatori* ha consistenza arborea. Il nome deriva dal fatto che, essendo le sue bacche appetite dalla piccola fauna aviaria migratoria, viene tradizional-

² Il dubbio potrebbe essere stato generato dal fatto che nel Medioevo la coltivazione del sorbo ebbe il massimo incremento e in seguito la coltivazione fu ridotta o abbandonata lasciando degli arbusti che sono simili a quelli spontanei.

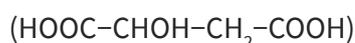
mente utilizzato negli appostamenti fissi per la caccia.

I frutti del sorbo domestico in passato facevano parte dell'alimentazione umana, ma oggi non vengono più consumati comunemente. I frutti del sorbo vengono raccolti acerbi e non sono commestibili; possono essere resi adatti al consumo dopo aver subito l'*ammezzimento*, ovvero dopo essere stati insilati nella paglia e aver subito un processo di fermentazione batterica. Dopo questa fase la polpa si imbrunisce ed assume una consistenza molle e la buccia diventa rossiccia; i frutti hanno un sapore dolce ed acidulo in quanto contengono molto acido malico e vitamina C.

Le sorbe non sono facilmente utilizzabili poiché la pratica dell'*ammezzimento* e la successiva maturazione ne limita la commercializzazione. Oltre che al consumo diretto, le sorbe possono essere utilizzate per preparare un particolare sidro molto apprezzato, per marmellate e liquori.

Le sorbe mature contengono *acido malico* (Tab. 1) e *zucchero invertito*; inoltre quando sono ipermature contengono alcol e aldeide acetica. Sono astringenti e servono anche per la preparazione del sidro.

L'**acido malico** è un α -idrossiacido dicarbossilico con 4 atomi di carbonio di formula ($C_4H_6O_5$)



L'acido malico inizialmente fu chiamato acido di mela in quanto venne isolato dal succo di mela nel 1785 dal chimico svedese Carl Wilhelm Scheele (1742-1786). Nel 1787 Lavoisier propose il nome di acido malico.

Il nome I.U.P.A.C. è **acido 2S-idrossi-1,4-butanodioico**.



L'**acido malico sintetico** è una miscela di acido L-malico e D-malico (Fig. 4).

Lo **zucchero invertito** è una miscela di glucosio e fruttosio ottenuta dal saccarosio in seguito all'azione dell'invertasi o all'idrolisi catalizzata da acidi diluiti (Fig. 5). È presente naturalmente nei succhi di alcuni frutti, principalmente quello d'uva.

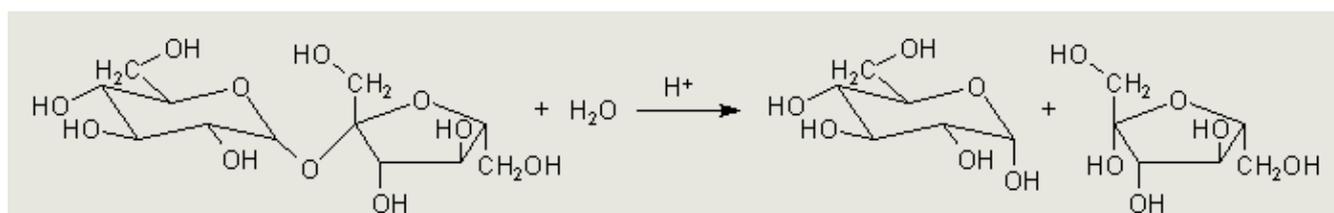
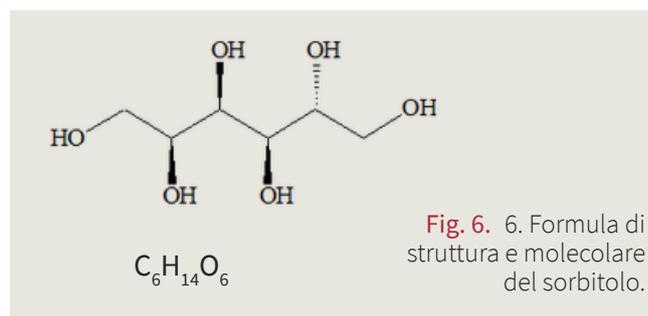
Chimica del sorbitolo

Il sorbitolo o **glucitolo**, forma ridotta del glucosio, è derivato da un monosaccaride a 6 atomi di carbonio $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$, si trova nei frutti del sorbo selvatico, nelle ciliegie, nelle mele, nelle pere, nelle prugne, nelle nespole, è un solido cristallino incolore, di sapore dolciastro, esistente in due forme otticamente attive, solubile in acqua (Fig. 6).

In natura il sorbitolo viene estratto da diversi tipi di frutta, ma soprattutto dalle *sorbe* da cui prende il nome.

A livello industriale si ottiene per riduzione del glucosio, mediante idrogenazione catalitica. Questa reazione avviene solo in presenza di un catalizzatore metallico come Pt, Pd, Ni. o per riduzione elettrochimica del glucosio, del saccarosio o del maltosio. Le sorbe contengono l'81 % di acqua, il 10 % di zuccheri, l'1,4 % di proteine, il 5,4 % di fibra alimentare (pectina), lo 0,2 % di grassi e lo 0,8 % di ceneri.

I frutti maturi sono ricchi di vitamina C, tannino e sorbitolo; dai fiori si ricava dell'ottimo miele. Nelle sorbe ipermature è presente alcool e aldeide acetica. Il sorbitolo è un dolcificante alternativo al fruttosio e al saccarosio ed è quindi utilizzabile dai diabetici. Il potere dolcificante è inferiore a quello dello zucchero da tavola (saccarosio) come riportato in tabella 2.



ACIDO MALICO	
Formula molecolare	$C_4H_6O_5$
Nomenclatura IUPAC	acido 2S-idrossi-1,4-butandioico
Nomenclatura alternativa	acido L(-)-idrossisuccinico
Massa molare	134,0874 g/mol
Punto di fusione	101 °C (374 K)
Temperatura di ebollizione	140 °C (413 K) (decomposizione)
Densità	1,61 g/cm ³
Solubilità in acqua a 20 °C	Completamente solubile

Tab. 1. Caratteristiche chimico-fisiche dell'acido malico.

Una volta giunto nell'intestino il sorbitolo si trasforma in fruttosio e, di conseguenza, non apportando glucosio nel sangue, può essere usato dai sofferenti di diabete insulino-dipendenti. Per chi è in sovrappeso deve fare attenzione all'apporto calorico. A dosaggi elevati può avere azione lassativa. Il sorbitolo è un dolcificante che fa parte dei cosiddetti «*dolcificanti di massa*» o *polioli*. Fa parte della famiglia dei *polialcoli*, composti chimici che contengono più gruppi ossidrilici, sostanze non cariogene che hanno la proprietà di non essere fermentate dai batteri del cavo orale e quindi di non consentire la formazione degli acidi che corrodono lo smalto dentale.

L'acido sorbico

È presente nelle sorbe non mature; è un acido alifatico contenente due doppi legami, di formula $CH_3CH=CHCH=CHCOOH$, si presenta come una polvere cristallina poco solubile in acqua a differenza dei suoi sali, è usato nella preparazione di resine alchiliche modificate di oli essiccativi e come intermedio nella sintesi di numerosi composti tra cui la fungicida (Fig. 7).

Il sorbitolo, insieme al mannitolo, isomalto, maltitolo, xylitolo e lactitolo, fa parte del gruppo dei *polialcoli*, **edulcoranti di massa non calorici** della famiglia dei *polioli*. La sua formula bruta o molecolare è $C_6H_{14}O_6$ (Fig. 8).

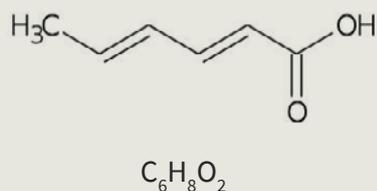


Fig. 7. Formula di struttura e formula molecolare dell'acido sorbico.

NOME	QUANTITA' (g)	POTERE DOLCIFICANTE	CALORIE (Kcal)
Saccarosio	6	1	24
Fruttosio	4	1.5	16
Edulcoranti naturali			
Sorbitolo	8.6	0.7	21
Mannitolo	12	0.5	29

Tab. 2. Il potere dolcificante di 6 grammi di saccarosio è stato posto pari a 1. <https://www.altroconsumo.it/alimentazione/dimagrire/news/dolcificanti-impariamo-a-conoscerli> (Tabella da Fonte INRAN).

I **polioli** sono carboidrati idrogenati usati come dolcificanti in sostituzione allo **zucchero**.

I polioli sono polimeri o monomeri con gruppo funzionale ossidrilico di formula **-OH** caratteristico di idrossidi, alcoli e fenoli utilizzabile per le reazioni organiche.

La sintesi, in laboratorio, avviene per riduzione del gruppo aldeidico dei monosaccaridi che si trasformano in **alditoli**. Il prodotto finale del processo prevede la riduzione con **tetraidroborsato di sodio** ($NaBH_4$). Nello specifico partendo dal D-glucosio si può ottenere il **sorbitolo** (Fig. 9).

Industrialmente il glucosio viene **ridotto per idrogenazione ad alte pressioni o per via elettrolitica**.

Dal sorbitolo mediante la reazione di disidratazione, (con formazione di un anello furanosico), si ha la

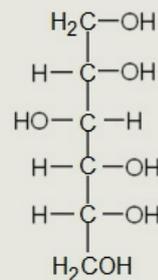


Fig. 8

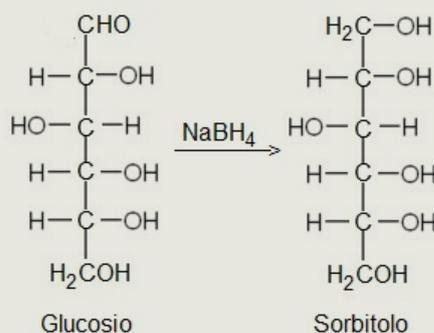


Fig. 9

produzione del sorbitano, composto dal quale si ottiene una serie di emulsionanti che trovano svariati utilizzi.

Gli usi

I frutti del **Sorbus aucuparia** sono poco saporiti per il loro sapore acidulo e possono essere mangiati solo dopo la cottura; con essi si possono fare ottime marmellate e gelatine e, dopo fermentazione, bevande alcoliche.

Grazie alle loro proprietà astringenti ed antinfiammatorie trovano uso in medicina e in cosmetica per le proprietà idratanti; una volta essiccati, si possono conservare e utilizzare per fare un decotto con virtù medicinali (antiemorragico, astringente, diuretico). Sono segnalati effetti collaterali del sorbitolo che consistono, in soggetti predisposti, in un aggravamento dei sintomi della sindrome dell'intestino irritabile, con comparsa di gonfiori e crampi addominali.

La scorza e le foglie sono elementi concianti, dai rami si ricava una tinta nera molto usata nella tintoria.

Dai frutti si ricavano anche marmellate e confetture, mentre dal legno durissimo e compatto dell'albero, si ricavavano un tempo, viti, ingranaggi ed altre componenti di attrezzi e utensili complessi come torchi e fucili.

Il **sorbitolo** viene assorbito in modo parziale ed incompleto dall'intestino, e non stimola la secrezione di insulina; la prima caratteristica ne spiega anche il suo spiccato effetto lassativo quando assunto ad alte dosi.

Il sorbitolo è un componente presente generalmente nei dentifrici, colluttori e alcuni cosmetici a quali conferisce un aspetto morbido e pastoso. Come eccipiente, trova inoltre spazio nell'industria farmaceutica per le sue proprietà igroscopiche e dolcificanti e per la produzione di vitamina C.

Commercializzato come *sciroppo di sorbitolo* ed usato tra gli additivi alimentari come agente lievitante e stabilizzante. È in grado di fornire consistenza evitando la formazione di lieviti, muffe e altri microrganismi. Non intacca lo smalto dei denti in quanto i batteri potenzialmente cariogeni non sono in grado di utilizzarlo per il proprio metabolismo; può causare *gonfiore, crampi addominali e flatulenza*, dato che viene in parte assorbito dall'intestino.

Nella sua forma sintetica il sorbitolo viene segnalato sulla etichetta dei prodotti alimentari a cui è aggiunto; si trova in prodotti da forno come *muffin, croissant, pan di spagna, panettone* e altri.

Gli additivi autorizzati a livello europeo sono contrassegnati dalla **E420**.

Bibliografia

- L. A. Barriocanal, M. Palacios, G. Benitez, S. Benitez, J. T. Jimenez, N. Jimenez, V. Rojas, Apparent lack of pharmacological effect of steviol glycosides used as sweeteners in humans. A pilot study of repeated exposures in some normotensive and hypotensive individuals and in Type 1 and Type 2 diabetics, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008, **51**, 37-41
- Antonio Bruno, "La Survia del Salento leccese Sorbo (*Sorbus domestica* L.)", 9 Settembre 2010, <http://centrostudiagronomi.blogspot.com/2010/09/la-survia-del-salento-leccese-sorbo.html> (ultimo accesso 18 Feb 2021)
- M. C. Carakostas, L. L. Curry, A. C. Boileau, D. J. Brusick, Overview: The history, technical function and safety of rebaudioside A, a naturally occurring steviol glycoside, for use in food and beverages, *Food and Chemical Toxicology*, 2008, **46**, 7, supplemento, S1-S10.
- L. Ferrara, A. Santini, D. Naviglio, A. Aragon, A. Ritieni, La stevia: dolcificante non calorico di origine naturale, *Progress in nutrition*, 2008, **10**, 3-9 (http://www.researchgate.net/publication/258690619_La_stevia_dolcificante_non_calorico_di_origine_naturale).
- R. Montúfar, N. Pitman, 2003. Stevia crenata. In: IUCN 2013. Lista Rossa IUCN delle specie minacciate. Versione 2013, 2 (www.iucnredlist.org). Scaricato il 27 gennaio 2014.
- N. P. Nanayakkara, J. A. Klocke, C.M. Compadre, R. A. Hussain, J. M. Pezzuto, A. D. Kinghorn, Characterization and feeding deterrent effects on the aphid, *Schizaphis graminum*, of some derivatives of the sweet compounds, stevioside and rebaudioside A., *J. Nat. Prod.*, 1987, **50**, 434-441.
- M. Suttajit, U. Vinitketkaumnun, U. Meevatee, D. Buddhasukh, Muta-genicity and human chromosomal effect of stevioside, a sweetener from *Stevia rebaudiana* Bertoni, *Environ. Health Perspectives*, 1993, **101**, 53-56.

Il maestro

La terra gira,
Dice lo scolareto.
No, la terra gira,
Dice il maestro.
Verdeggiano le montagne,
Dice lo scolareto.
No, le montagne verdeggiano,
Dice il maestro.
Due più due fanno quattro,
Dice lo scolareto.
Due più due fanno quattro,
Lo corregge il maestro.
Perché il maestro sa sempre di più.

Miroslav Holub

Acido bromidrico

È molto simile
al precedente;
s'ottien se agiscono
direttamente

il bromo e il fosforo
con l'acqua. Ha odore
piccante, è fumido,
senza colore.

N'è poco stabile
la soluzione,
che con l'ossigeno
si decompone.

All'altro è identico
in tutto il resto;
quello è più energico
però di questo.

Acido iodidrico

È agli altri simile,
e per azione
di luce e ossigeno
si decompone.

È meno stabile,
meno potente;
ha odor sgradevole
molto pungente.

Sottrae l'ossigeno
a un gran calore
e spesso impegnasi
qual riduttore.

Alberto Cavalieri



€ 12,00

ISBN 978-88-491-4071-2



9 788849 140712