

Maurizio D'Auria

Dipartimento di Scienze, Università della Basilicata

✉ maurizio.dauria@unibas.it

La fotochimica intorno a noi

Introduzione

Il compito che mi è stato assegnato è quello di parlarvi da fotochimico della fotochimica. La stragrande maggioranza delle persone a cui mi capita di dire di cosa mi occupo, quando pronuncio la parola “fotochimica”, normalmente, a parte l'espressione ebete, non può evitare di dire “e che cosa è?” Bene. Cominciamo da qui. La fotochimica è quella branca della chimica che si occupa dell'interazione della luce con le molecole di cui è fatta la materia. Detto così, sembra una cosa veramente astrusa, tuttavia noi siamo ormai pervasi da oggetti che utilizzano l'interazione di energia (luminosa o elettrica è la stessa cosa) con la materia. Siamo circondati da oggetti che hanno schermi a LED che utilizziamo tutti i momenti senza domandarci da dove deriva la luce emessa da quegli schermi (Figura 1). A proposito di questo, permettetemi una digressione.

Quando ero giovane, in un'altra era geologica, all'esame di terza media, per la materia che allora si chiamava “Applicazioni Tecniche”, dovevamo presentarci con un “esperimento”, e io decisi di portare una cosa che simulasse il funzionamento di una lampadina. La realizzazione del progetto in fondo non era difficile: bisognava fare un circuito elettrico in cui ci fosse un pezzo di filo con uno spessore molto inferiore a quello del cavo elettrico in modo che avesse una maggiore resistenza e diventasse incandescente. Risolto il problema di non far fondere il filo per il calore che si raggiungeva, l'effetto era evidente. Certo non era una lampadina, non c'era il bulbo e neanche il vuoto, ma la luce c'era. Tutto era chiaro e semplice e la tecnologia poteva essere riprodotta anche da un ragazzino di tredici anni. Sfido ora i miei lettori a spiegarmi come funziona un LED e come lo possono riprodurre. La tecnologia ci offre oggetti e metodologie sempre più avanzate che, però, in gran parte non dominiamo, non conosciamo sul serio, ma che semplicemente utilizziamo. Come uomo, specie, stiamo abdicando progressivamente a parte delle nostre abilità.



Fig. 1 Siamo circondati da LED

LED

La fotochimica ora è in grado di spiegarci i fenomeni che sono alla base dell'emissione luminosa di un LED. Cosa succede quando la luce colpisce un oggetto? Se la luce viene completamente riflessa l'oggetto ci appare bianco, ma se non viene completamente riflessa, l'oggetto ci appare colorato. Perché? Perché una parte della radiazione incidente è stata assorbita dalle molecole che compongono l'oggetto. Una molecola può assorbire la luce ad una certa lunghezza d'onda quando possiede un orbitale pieno (HOMO) ad una energia sufficientemente alta in modo tale da poter assorbire l'energia e con questa energia promuovere la transizione di un elettrone dall'orbitale pieno a un orbitale non occupato (LUMO) (Figura 2).

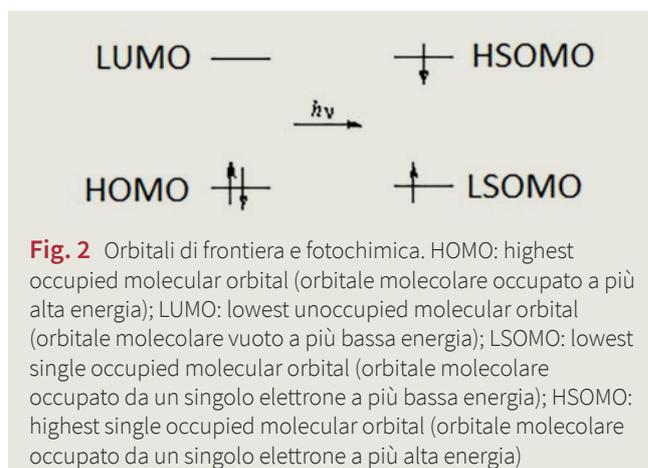


Fig. 2 Orbitali di frontiera e fotochimica. HOMO: highest occupied molecular orbital (orbitale molecolare occupato a più alta energia); LUMO: lowest unoccupied molecular orbital (orbitale molecolare vuoto a più bassa energia); LSOMO: lowest single occupied molecular orbital (orbitale molecolare occupato da un singolo elettrone a più bassa energia); HSOMO: highest single occupied molecular orbital (orbitale molecolare occupato da un singolo elettrone a più alta energia)

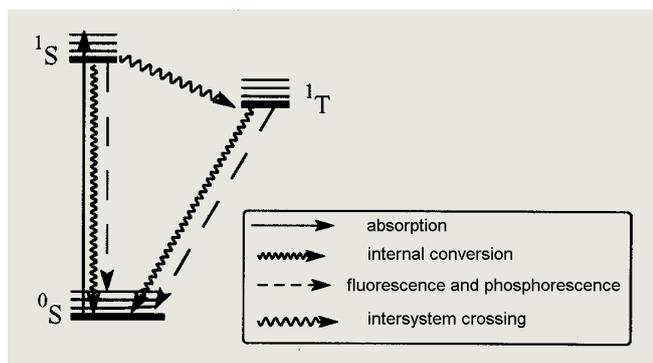


Fig. 3 Diagramma di Jablonski: le possibili vie di decadimento di uno stato eccitato

Questa situazione elettronica non può durare nel tempo, per cui la molecola perde l'energia che ha acquisito in diversi modi, ritornando allo stato iniziale. Può perdere l'energia acquisita sotto forma di calore (conversione interna), può invertire lo spin dell'elettrone e trasformarsi nello stato di tripletto, può emettere l'energia sotto forma di luce (Figura 3).

Siamo arrivati al LED: non tutte le sostanze possono emettere luce, alcune però sì e lo fanno ad una determinata lunghezza d'onda, cioè, se questo avviene nel visibile, con un determinato colore. Il tripletto a sua volta potrà fare la stessa cosa (in questo caso chiamiamo l'emissione fosforescenza). Sia il singoletto eccitato che il tripletto possono andare incontro oltre che a questi fenomeni anche a modificazioni chimiche, e per questo parliamo di reazioni indotte dalla luce.

Nascita della fotochimica

La storia di questa disciplina ha inizio in Italia, ma contemporaneamente al resto dell'Europa nella seconda metà dell'Ottocento per iniziativa del chimico più importante all'epoca, Stanislao Cannizzaro, colui



Fig. 4 Festeggiamenti per i 70 anni di Cannizzaro a Roma: Cannizzaro è al centro della fotografia in prima fila, alla sua sinistra Ciamician e Paternò

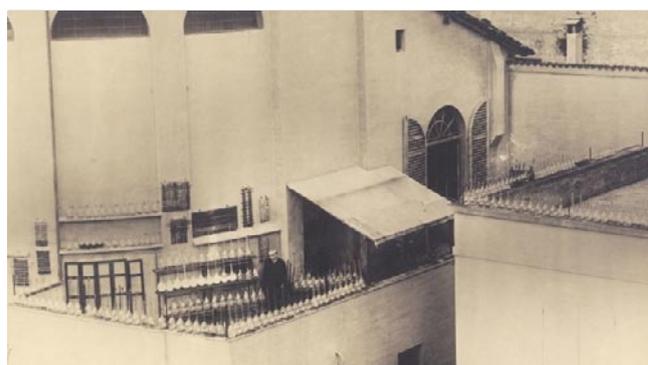


Fig. 5 Ciamician sul terrazzo dell'Istituto chimico insieme alle ampolle esposte alla luce

che svolgerà il compito di riorganizzare la ricerca chimica in Italia dopo la riunificazione del paese (Figura 4).

La fotochimica rappresentava un metodo alternativo atto a fornire energia ad una molecola perché reagisse. La fotochimica sarà un campo in cui si cimenterà lui stesso, ma soprattutto convoglierà gli sforzi di alcuni dei suoi collaboratori, in particolare Giacomo Ciamician, all'Università di Bologna (Figura 5), ed Emanuele Paternò, all'Università di Roma.

Cannizzaro stesso si occupò di fotochimica una volta chiamato a Roma da Palermo dopo la presa della città per riorganizzare l'insegnamento della chimica alla Sapienza. Nel settore della chimica organica Cannizzaro si dedicò allo studio della struttura di un sesquiterpene, la santonina. Casualmente era noto che la santonina si modificasse per azione della luce. E questo avveniva in due modi diversi: quando la santonina solida era esposta alla luce diventava gialla [1]. Sestini, prima a Firenze e poi a Roma da Cannizzaro, aveva trovato che l'esposizione alla luce della santonina in soluzione portava alla formazione di un prodotto di reazione bianco [2]. Successivamente Cannizzaro trovò che questa reazione portava alla formazione anche di un altro prodotto [3]. In realtà bisognerà aspettare molto tempo perché questo comportamento venga chiarito. La struttura e il modo in cui si genera la santonina gialla sarà chiarita solo di recente nel 2007 [4] (Figura 6). La struttura dei composti ottenuti in soluzione verrà chiarita definitivamente nel periodo 1957-1958 [5] (Figura 6), mentre il meccanismo della reazione verrà chiarito solo nel 1963 [6].

Fotochimica e sintesi organica

Quello che abbiamo detto sulla santonina potrebbe far pensare ad una disciplina fine a stessa, priva di risvolti applicativi. Ma questo non è vero. E non potrei non dirlo visto che ho passato trenta anni della mia vita a cercare di realizzare reazioni fotochimiche

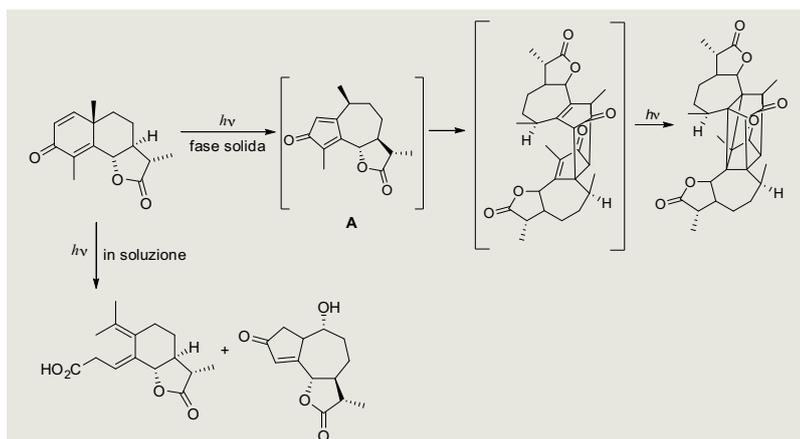


Fig. 6 Le due reazioni fotochimiche della santonina: la reazione in fase solida porta alla formazione di un dimero; il colore giallo è legato alla formazione della specie instabile indicata con **A**; la reazione in soluzione porta invece ai prodotti indicati in basso

[7]. In questo caso la scommessa scientifica fu enunciata per primo da Ciamician nel 1912. Le reazioni chimiche richiedono reagenti, solventi, temperature molto basse o molto alte, necessità di eliminare cosa rimane dei reagenti dopo la reazione, si possono produrre fumi ed inquinanti. La fotochimica permetteva, anche se abbiamo visto che non sempre è possibile, di eliminare reagenti e solventi, mettendo in condizione alla luce di fare da starter della reazione. Una scommessa green che lentamente, purtroppo, comincia ad essere presente anche in alcuni processi industriali.

Fotovoltaico e fotocatalisi

Già abbiamo visto come la fotochimica sia fortemente interconnessa ad una tecnologia particolarmente importante come quella legata allo sviluppo dei LED e degli OLED. Ma prima di tutto dobbiamo considerare la produzione di energia elettrica utilizzando processi fotochimici. Nei metalli e nei materiali semiconduttori avremo una banda di valenza, dove

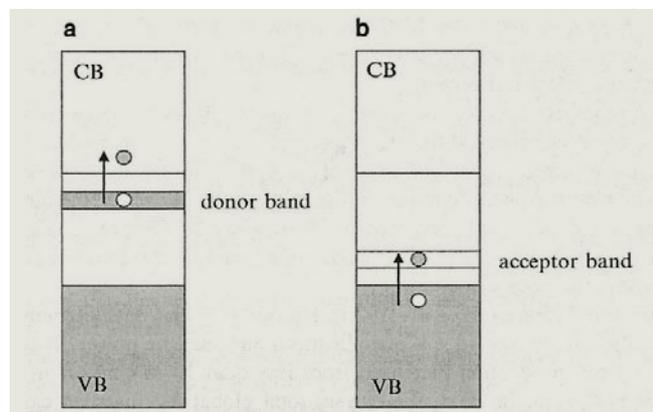


Fig. 7 Semiconduttori di tipo p e di tipo n (VB: banda di valenza; CB: banda di conduzione)

sono gli elettroni in condizioni normali, e una banda di conduzione, normalmente vuota. L'assorbimento della luce da parte del silicio, per esempio, porta un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione, e questo genera una vacanza positiva nella banda di valenza (un buco). L'elettrone può essere trasferito a una sostanza che accetta elettroni (accettore) e che viene usata per "drogare" il materiale (Figura 7).

La carica positiva del "buco" può trasportare corrente e il materiale che si ottiene viene detto di tipo p. Allo stesso modo l'eccitazione di un elettrone da una sostanza drogante donatrice alla banda di conduzione del metallo porta ad un materiale con un eccesso di elettroni

(conduttore di tipo n).

L'accoppiamento di un materiale di tipo p e uno di tipo n porta alla generazione di una differenza di potenziale e quindi a corrente elettrica. Elemento fondamentale è la differenza di energia che c'è tra la banda di valenza e quella di conduzione del metallo (band-gap). Energie del sole al di sopra del band-gap portano alla formazione di elettroni e buchi che si muoveranno verso lati opposti, generando gradienti di potenziale elettrochimico e quindi fotocorrente. Quello che ora sta progressivamente diventando realtà è la realizzazione di celle solari sensibilizzate con un colorante (DSSC) (Figura 8).

In questo caso il sensibilizzatore induce un processo di trasferimento di carica con il materiale semiconduttore cedendo un elettrone alla banda di conduzione o accettando un elettrone dalla banda di valenza. In questo campo hanno avuto un grande successo l'uso di sensibilizzatori organici con caratteristiche di donatore-accettore. La molecola viene costruita con una parte (A) che è strutturalmente in

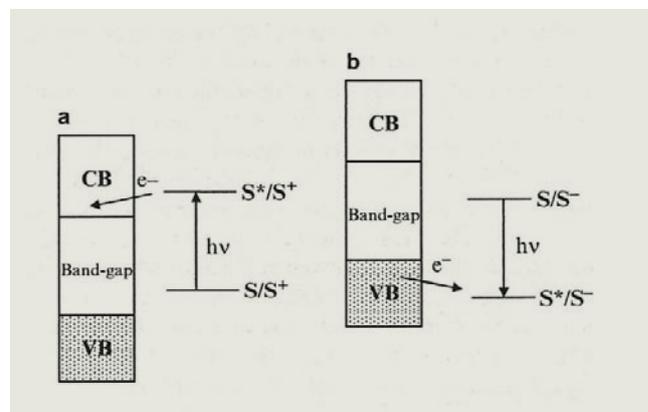
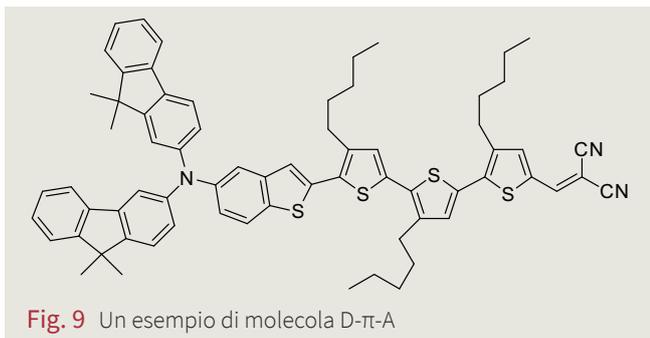


Fig. 8 Vari tipi di DSSC (Dye sensitized solar cells); S indica il colorante (sensibilizzatore)



grado di accettare elettroni (spesso un gruppo cianoacrilico o un fullerene) separata da uno spaziatore (π) da un'altra zona della molecola che può fungere da donatore (D), spesso un'ammina. Queste molecole vengono convenzionalmente indicate come D- π -A (Figura 9).

L'assorbimento della luce porta ad uno stato eccitato in cui è presente una separazione di carica che permette di rendere facile il passaggio di un elettrone alla banda di conduzione del biossido di titanio, il materiale usato come semiconduttore (Figura 10). Il grande vantaggio dell'uso di queste celle solari è che, mentre le celle al silicio sono rigide, queste ultime possono essere stampate con una specie di stampante a getto d'inchiostro che deposita su un qualunque supporto i vari strati della cella. Questo rende possibile avere celle solari trasparenti che fanno diventare celle fotovoltaiche le vetrate dei palazzi, oppure avere celle fotovoltaiche su superfici curve (Figura 11).

Ultimamente ottimi risultati sono stati ottenuti utilizzando come semiconduttore perovskiti, materiali costituiti da metilammonio e alogenuri di piombo o stagno, che hanno dimostrato di produrre conversioni della luce in corrente con buone rese [8].

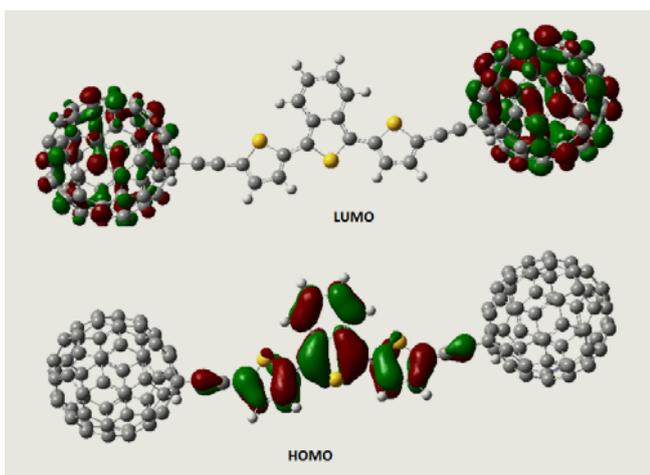


Fig. 10 Orbitali molecolari dello stato eccitato di una molecola D- π -A: i due elettroni spaiati si trovano uno al centro della molecola (D) e uno in periferia sul fullerene (A); si crea in questo modo una vera e propria separazione di carica fra il centro positivo e la periferia negativa

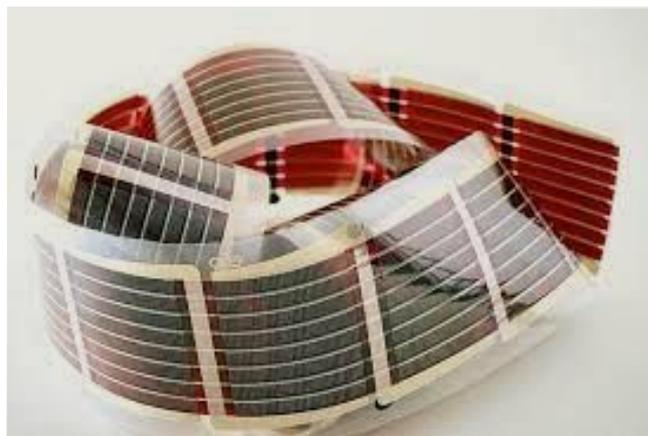
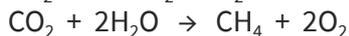


Fig. 11 Celle fotovoltaiche stampabili e flessibili

I materiali semiconduttori (per esempio, il diossido di titanio) possono essi stessi essere utilizzati come catalizzatori fotochimici per produrre specie altamente ossidanti. Il passaggio dell'energia di eccitazione dal diossido di titanio all'ossigeno porta alla formazione da un lato di una specie molto reattiva dell'ossigeno stesso, l'ossigeno singoletto, dall'altro all'anione superossido (O_2^-). Queste specie dell'ossigeno sono molto reattive; la loro formazione può, infatti, essere utilizzata, ad esempio, per purificare l'aria dalla presenza di inquinanti. Il diossido di titanio allo stato eccitato reagisce anche con l'acqua formando i radicali $HO\cdot$, specie fortemente ossidanti che possono essere utili per purificare acqua inquinata.

Un altro settore in cui la fotochimica svolge un ruolo essenziale è in quei processi che cercano di simulare la fotosintesi clorofilliana. Nella fotosintesi la CO_2 dell'atmosfera viene convertita in materiale organico attraverso un processo altamente efficiente, ma anche molto complesso. Quello che si cerca di fare in questo contesto è di utilizzare la fotochimica per indurre la scissione elettrolitica dell'acqua in modo da produrre idrogeno, combustibile che in questo modo potrebbe essere reso disponibile per l'uso preparandolo in apposite celle. D'altra parte, la stessa procedura può essere usata per convertire l'anidride carbonica in metano. I processi che avvengono possono essere rappresentati dalle due equazioni:



Perché il sistema funzioni si devono verificare le seguenti condizioni (Figura 12):

- assorbimento della luce da parte di un sistema antenna che porti alla formazione di uno stato eccitato con un'energia adatta;
- electron transfer dello stato eccitato con formazione di specie cariche positivamente e negativamente;

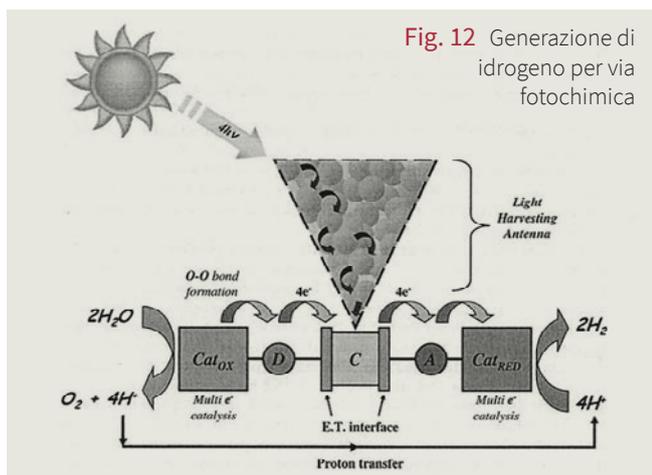


Fig. 12 Generazione di idrogeno per via fotochimica

- induzione dei processi di ossidazione e riduzione nello spazio mediante processi successivi di trasferimento di elettrone o di protone;
- ossidazione catalitica dell'acqua o riduzione catalizzata della CO₂ con formazione dei prodotti.

Come sistemi antenna, in grado di intercettare con relativa efficienza l'energia del Sole sono stati utilizzati talvolta anche molecole molto complesse come quella rappresentata in figura 13 che è costituita da una serie concatenata di complessi del Rutenio.

A titolo di esempio vediamo l'apparato schematizzato nella figura 14. Anche qui abbiamo un complesso di Rutenio legato sulla superficie di biossido di titanio. Il complesso di rutenio si eccita e trasferisce un elettrone al biossido di titanio. La buca nell'HOMO del complesso di Rutenio viene riempita dal passaggio di un elettrone da IrO₂, che si ossida. In questo modo l'Iridio viene attivato e può fungere da catalizzatore del processo di ossidazione dell'acqua che

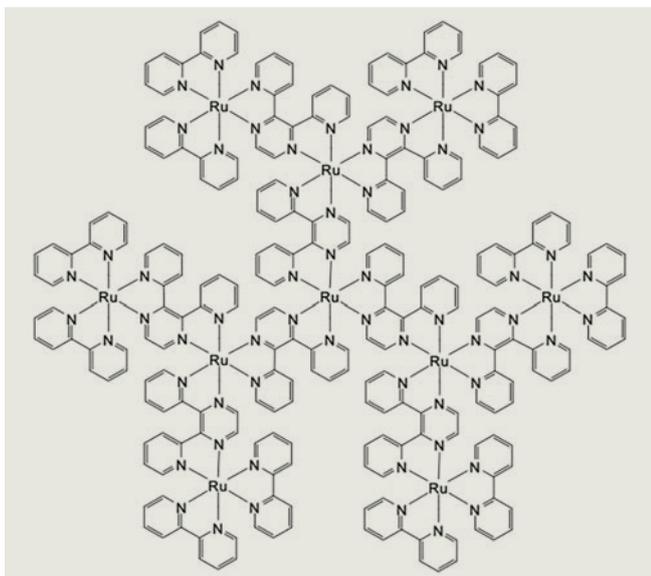


Fig. 13 Un complesso utilizzato come "antenna"

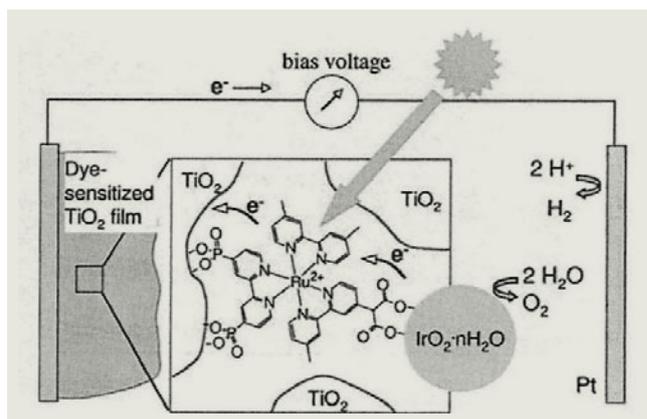


Fig. 14 Schema di cella in grado di generare idrogeno dall'acqua per via fotochimica

genera ioni H⁺ che sull'anodo si trasforma in idrogeno molecolare.

Materiali fotocromici

Un'altra importante applicazione della fotochimica è quella relativa all'uso di materiali fotocromici. Molti di voi avranno fatto uso di occhiali con lenti fotocromatiche. Questa è una delle applicazioni più significative di un tale tipo di materiali. Di cosa si tratta? I materiali fotocromici sono sostanze che colpite dalla luce (generalmente nella regione dell'ultravioletto) cambiano la loro struttura diventando colorate. Queste sostanze poi ritornano allo stato iniziale privo di colore per irradiazione ad una lunghezza d'onda diversa o per azione del calore. Per questa proprietà i materiali fotocromici possono essere utilizzati anche come interruttori ottici o per l'immagazzinamento di informazione (incoloro-colorato può essere letto come 0 e 1 in un qualsiasi codice binario). Nella figura 15 è riportato il caso dei ditieniletene. Questi composti non solo colorati, tuttavia, se vengono irradiati con luce ultravioletta, subiscono una reazione di cicloaddizione intramolecolare che porta alla formazione di prodotti colorati. Questi ultimi, se trattati con una luce nel campo del visibile, ritornano allo stato iniziale incolore [9].

Fotochimica e medicina

La fotochimica ha anche applicazioni ed implicazioni in campo medico. Tutti in estate o quando si va in montagna sulla neve devono proteggere la loro pelle

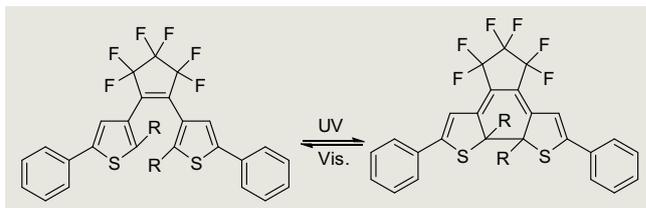


Fig. 15 Un ditieniletene fotocromico

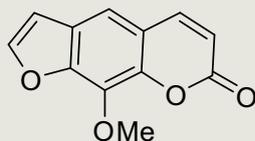


Fig. 16 8-Metossipsoralene, un composto utilizzato nella fotoferesi

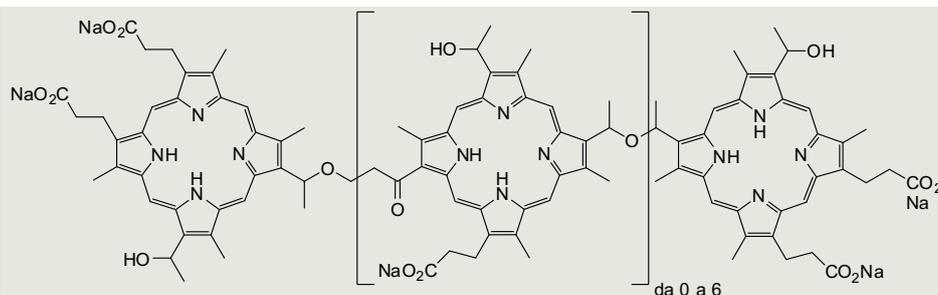


Fig. 17 Un derivato porfirinico utilizzato in terapia fotodinamica

dal Sole per evitare la formazione di ustioni. Ma questo richiede che siano studiati composti in grado di assorbire la luce a quelle lunghezze d'onde in grado di sensibilizzare l'epidermide e di studiare, dall'altro lato la capacità del nostro organismo di tollerare la presenza di quelle sostanze sulla nostra pelle. La luce interagisce con i coloranti e li può modificare. I prodotti di tale reazione possono essere tossici. Questa evidenza è stata realizzata sui coloranti usati nei tatuaggi. Generalmente le sostanze usate nei tatuaggi sono reclamizzate come naturali ed innocui. A parte il dubbio che queste affermazioni non siano vere, rimane il fatto che è stato visto che i molti coloranti utilizzati nei tatuaggi, se irradiati, subiscono modificazioni tali da renderli cancerogeni [10]. Al momento non esistono ancora evidenze cliniche sulla formazione di tumori in seguito all'alterazione di colori derivanti dai tatuaggi, ma il pericolo è reale e non va sottovalutato. Alcune sostanze che sono in grado di legarsi mediante una cicloadizione [2+2] alle basi pirimidiniche del DNA, come gli psoraleni, vengono usate in un trattamento medico chiamato fotoferesi (Figura 16).

In questo trattamento, il sangue del paziente viene separato in circolazione extracorporea nei suoi componenti e i globuli bianchi vengono trattati in presenza di luce ultravioletta con degli psoraleni. Questi composti provocano modificazioni sui linfociti T e, quando il sangue viene reinfuso nel corpo del paziente, si crea una risposta immunitaria molto forte. Questo trattamento viene utilizzato come coadiuvante in alcuni tumori e nel trattamento, per esempio, della vitiligine. Tumori solidi, raggiungibili con una fibra ottica, possono essere trattati con la luce in presenza di sostanze come alcune porfirine (Figura 17), in grado di generare in presenza di ossigeno, una specie particolarmente attiva dell'ossigeno, l'ossigeno singoletto, che è tossico per le cellule tumorali [11]. Questa tecnica prende il nome di terapia fotodinamica.

Conclusioni

Ho concluso lo spazio a disposizione e mi rendo conto di aver saltato molte cose, anche importanti, come tutti gli aspetti legati alla fotochimica supra-

molecolare, o le possibili applicazioni della fotochimica applicata alla difesa del patrimonio culturale. Non c'è lo spazio per affrontare tutto in modo degno. Spero solo di aver dato una pallida impressione di quello che ha rappresentato e che rappresenta ora la fotochimica nel mondo della ricerca e della tecnologia che ci circonda e che sempre più pervaderà le nostre esistenze. ■

Riferimenti

- [1] Kahler, *Arkiv Pharm.*, 1830, **34**, 318-319.
- [2] a) F. Sestini, *Rep. Ital. Chim. Farm.* 1865, Firenze; b) F. Sestini, *Gazz. Chim. Ital.* 1876, **6**, 357-369.
- [3] S. Cannizzaro, G. Fabris, *R. Accademia dei Lincei, Rendiconti, Serie II, Parte A*, 1886, 448-453.
- [4] a) A. Natarajan, C. K. Tsai, S. I. Khan, P. McCarren, K. N. Houk, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9846-9848; b) P. Commins, A. Natarajan, C. -K. Tsai, S. I. Khan, N. K. Nath, P. Naumov, M. A. Garcia-Garibay, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 1983-1990.
- [5] a) E. E. van Tamelen, S. H. Levin, G. Brenner, J. Wolinsky, P. Aldrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 501-502; b) E. E. van Tamelen, S. H. Levin, G. Brenner, J. Wolinsky, P. Aldrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1666-1678.
- [6] a) O. L. Chapman, L. F. Englert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3028-3029; b) M. H. Fisch, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3029-3030.
- [7] M. D'Auria, S. Stoia, *The Paternò-Büchi reaction*, Cambridge Scholars Publishing, Newcastle upon Tyne, UK, 2019.
- [8] S. Caramori, F. Ronconi, R. Argazzi, S. Carli, R. Boaretto, E. Busatto, C. A. Bignozzi, In *Applied photochemistry*, G. Bergamini, S. Silvi, Eds. Springer, Switzerland, 2016, pp. 67-109.
- [9] M. D'Auria, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 2011, **104**, 127-390.
- [10] M. Foerster, I. Schreiber, A. Luch, J. Schütz, *Cancer Epidemiology*, 2020, **65**, 101655.
- [11] P. P. Lecci, A. Corsi, P. Cappugi, S. Bacci, *La terapia fotodinamica nel trattamento delle lesioni cutanee croniche*, Arance, Roma 2013.