

EUROPEAN YOUNG CHEMIST AWARD: PREMIATA LA CHIMICA ITALIANA

*Michele Pavone, Giulio Ragazzon,
Daniele Leonori, Filippo Monti,
Federico Bella*

L'European Young Chemist Award è un premio internazionale istituito da EuCheMS per iniziativa della SCI, volto a riconoscere l'eccellenza della ricerca svolta da giovani ricercatori che lavorano nel campo delle scienze chimiche. Da alcuni anni è un punto di riferimento nel panorama chimico internazionale, e diversi giovani chimici premiati in passato hanno successivamente proseguito la loro carriera con successi in ambito ERC e MSCA.

L'edizione del 2016 ha visto la presentazione di 90 domande provenienti da molteplici società chimiche nazionali del panorama EuCheMS. Una commissione di preselezione ha individuato 18 finalisti, otto dei quali italiani e soci della SCI. I finalisti sono stati invitati a presentare la propria attività di ricerca in occasione del congresso EuCheMS di Siviglia nel settembre 2016, alla presenza di una giuria composta dai Proff. Alceo Macchioni (Università di Perugia) e Javier Garcia-Martinez (Università di Alicante) e presieduta dal premio Nobel per la Chimica 2005 Richard R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology). La finale del premio è stata moderata dal Prof. Bruno Pignataro, responsabile del coordinamento generale di questa importante iniziativa per i giovani sin dalla prima edizione. SCI e CNC hanno finanziato e patrocinato congiuntamente il premio, con un contributo ulteriore fornito anche da ANQUE e RSC.

Quattro italiani (v. foto in apertura) sono stati premiati durante la cerimonia di chiusura del congresso EuCheMS, e in questo articolo presenteranno gli aspetti chiave della loro attività di ricerca.

Michele Pavone (Past-Coordinator del Consiglio Direttivo della SCI Giovani)



Giulio Ragazzon - Molecole a senso unico

Il mio lavoro si colloca nel campo delle macchine molecolari, per il cui sviluppo è stato assegnato l'ultimo Premio Nobel. A Siviglia ho avuto dieci minuti per descrivere la mia ricerca: volevo dare un quadro generale, ma il contesto imponeva di presentare il meglio, per convincere la giuria di meritare un posto fra i migliori d'Europa, pur stando attenti a non cadere in sgradevoli eccessi di protagonismo. Con queste condizioni ho dovuto incentrare la presentazione sul mio lavoro più importante [1]. In un team guidato dal Prof. Credi sono riuscito ad osservare sperimentalmente il transito di una molecola allungata (filo) attraverso un macrociclo (anello), secondo un verso preferenziale (Fig. 1) - in altre parole il pompaggio a livello molecolare.



Fig. 1

La nanomacchina si autoassembla, è automatica, ed usa la luce come fonte di energia. Il lavoro è stato ben accolto dalla comunità [2, 3] e abbiamo avuto occasione di discuterlo estesamente anche su questa rivista

[4]. Recentemente il Prof. Credi ha ottenuto un ERC Advanced grant per sviluppare ulteriormente questa linea di ricerca, a conferma della credibilità del progetto.

Durante il mio dottorato ho studiato anche altri prototipi di macchine molecolari. Il filo conduttore di questi anni è stato il controllo del movimento, per avvicinarci alla realizzazione del trasporto attivo. Per ottenere il pompaggio direzionale di una molecola attraverso un macrociclo ci deve essere una fonte di asimmetria, nell'anello o nel filo. Nel sistema già introdotto l'asimmetria è contenuta nella struttura molecolare allungata del filo, ma in laboratorio sono allo studio anche prototipi in cui l'asimmetria è contenuta nel canale che viene attraversato: i calixareni sono molecole cicliche con due bordi diversi ed è noto che l'infilamento di appropriati guest avviene solo attraverso uno dei due lati, per ragioni cinetiche. Recentemente abbiamo compiuto i primi tentativi per cercare di controllare la direzione di sfilamento del guest [5]. Il mio lavoro su questo tema ha anche agevolato l'affiancamento della risonanza paramagnetica elettronica alle tecniche già in uso per studiare questi sistemi (in collaborazione coi Proff. Arduini, Secchi e Lucarini) [5, 6]. Una terza via per muovere una molecola nello spazio è legarla covalentemente ad un macrociclo che può essere mosso in maniera controllata lungo una molecola allungata, senza mai sfilarsi; una struttura di questo tipo è chiamata rotassano. A conclusione di un progetto durato alcuni anni siamo riusciti a dimostrare di poter legare una molecola ad un'estremità del rotassano, farla scorrere lungo l'asse molecolare e "sganciarla" all'altra estremità [7]. Il rilascio avviene sfruttando un tipo di fotoreazione incontrata nella mia prima esperienza di ricerca [8]. Dopo qualche anno è soddisfacente iniziare a vedere un'evoluzione della propria ricerca, che cresce anche grazie alle esperienze precedenti, con l'aiuto fondamentale dei propri supervisor e dei loro - importantissimi - collaboratori.

Giulio Ragazzon ha conseguito la laurea triennale all'Università di Trieste, come borsista del Collegio Fonda. Spostatosi a Bologna per gli studi magistrali, è entrato a far parte del Collegio Superiore, l'Istituto di Eccellenza dell'Università. Dal 2014 è dottorando e si occupa di chimica supramolecolare sotto la supervisione del Prof. Credi. È autore di 11 articoli scientifici, cui si aggiungono alcuni lavori divulgativi. Pur rimanendo di base in Italia ha svolto dei periodi di ricerca all'estero presso le Università di Warwick (UK), Bordeaux (FR) e Tokyo (JP). È dedicato, ma ama l'avventura: è pilota di parapendio! Ha partecipato all'European Young Chemist Award 2016 - categoria dottorandi, ricevendo la medaglia d'oro.

Daniele Leonori - Sintesi fotochimica di composti azotati

L'identificazione di metodologie sintetiche per la formazione di legami chimici tra atomi di azoto e carbonio è alla base dello sviluppo di molecole che migliorano la qualità della nostra vita. Infatti, quasi tutti i principi attivi di farmaci, fertilizzanti, derivati naturali e composti con attività biologica contengono atomi di azoto.

I radicali azotati sono una classe di intermedi chimici estremamente reattivi e con grandi potenzialità per la sintesi di molecole contenenti atomi di azoto. Attualmente, nonostante la loro grande versatilità sono poco utilizzati in chimica organica. Questo è generalmente dovuto alle difficoltà incontrate nella preparazione dei loro precursori e nelle condizioni di reazione che sono richieste per la loro generazione.

Il mio gruppo di ricerca presso l'Università di Manchester sta cercando di risolvere questo problema utilizzando la luce visibile come fonte di energia. In particolare, la nostra attività di ricerca si basa sull'idea che i legami azoto-ossigeno possano essere rotti in maniera omolitica usando dei semplici fotocatalizzatori naturali. In questo modo, utilizzando delle normali lampade a basso consumo energetico, si possono generare ed utilizzare tutti i radicali azotati.

Recentemente abbiamo dimostrato la validità di questo approccio utilizzando i radicali ottenuti per la formazione di immine cicliche e lattami [9], per la arilazione di composti azotati [10]. Abbiamo poi applicato questa metodologia fotochimica nella modificazione strutturale di principi attivi di farmaci (rimantidina e mexiletina), derivati dell'ergot (nicercolina e metergolina) e profumi (linalolo e mirtenolo, due terpeni). La nostra attuale attività di ricerca si basa sull'approfondimento di questo approccio metodologico per la creazione di nuovi legami carbonio-azoto e per la loro applicazione su larga scala (Fig. 2).

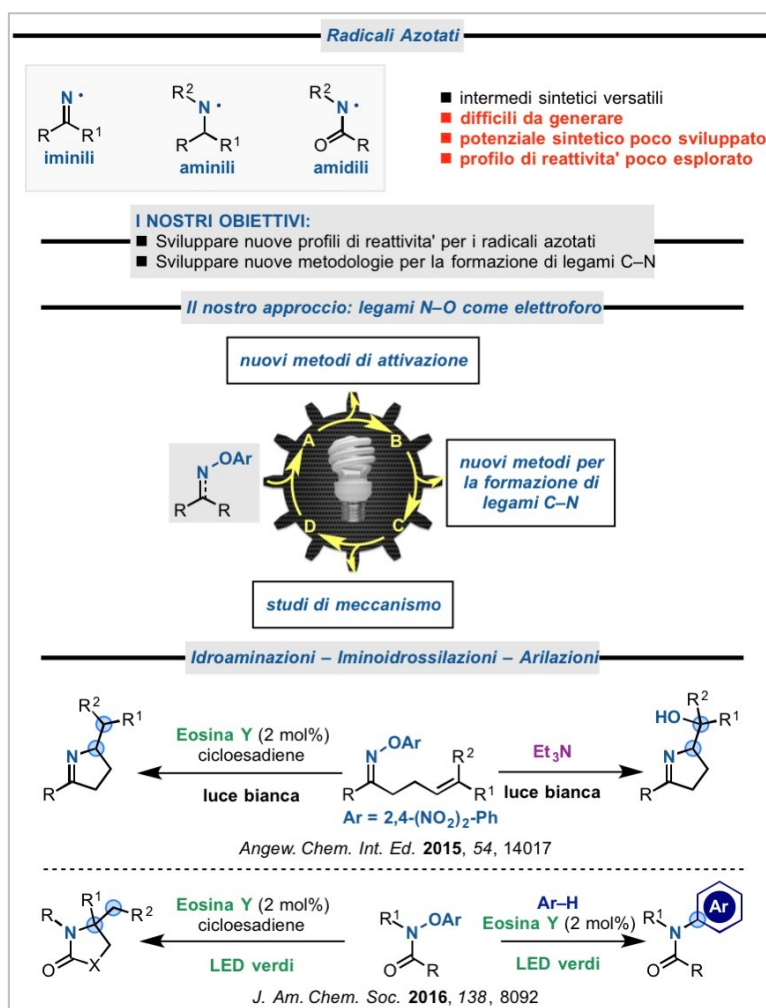


Fig. 2

Daniele Leonori ha conseguito la laurea magistrale in Chimica e Tecnologie Farmaceutiche presso l'Università di Perugia (2006) ed il PhD in Chimica Organica presso l'Università di Sheffield (UK). Dopo due periodi di Post-Doc in Germania (l'Università RWTH di Aachen University nel 2011 e il Max Planck Institute di Berlino nel 2012), ha ricoperto il ruolo di Research Officer presso l'Università of Bristol (2012-2014). Nel 2014 Daniele ha iniziato la sua attività accademica indipendente come Lecturer in Chimica Organica presso l'Università di Manchester. La sua linea ricerca nella fotochimica dei radicali azotati è stata premiata con il 2015 Green Chemistry Award (Unesco/IUPAC/PhosAgro) e la Medaglia d'Argento del 6th European Young Chemist Award - categoria 35 years old level.

Filippo Monti - Ingegneria molecolare e luce

La mia attività di ricerca segue tre linee principali (Fig. 3):

- i) caratterizzazione di sistemi per la conversione dell'energia solare;
- ii) progettazione, sintesi e caratterizzazione di complessi metallici per applicazioni in dispositivi elettroluminescenti ad alta efficienza e basso impatto ambientale;
- iii) progettazione e caratterizzazione di complessi metallici per la fotoreduzione della CO₂ e per la fotocatalisi verde.



Fig. 3

Nel campo della conversione dell'energia solare, obiettivo ambizioso è la creazione di un sistema fotosintetico artificiale che permetta la scissione dell'acqua in idrogeno ed ossigeno e/o la fotoriduzione della CO₂ (v. sotto). Il processo puramente fotochimico per la scissione dell'acqua, ovvero che non coinvolga processi foto-elettrochimici, resta un obiettivo molto difficile da raggiungere [11]. Infatti, esso richiede la combinazione di: (1) un'antenna per la cattura della luce in grado di convogliare questa energia verso (2) un centro capace di generare una separazione di carica che permetta, da un canto, (3) la riduzione dell'acqua a idrogeno, dall'altro, (4) la sua ossidazione ad ossigeno molecolare.

La mia attività di ricerca in questo campo si concentra sui primi due aspetti. Da una parte, mi occupo della caratterizzazione di sistemi antenna, sia di tipo dendrimerico [12], sia basati su complessi metallici pancromatici con alti coefficienti di assorbività molare [13]. Dall'altra, progetto e caratterizzo nuove molecole elettron-accettrici con applicazioni in sistemi supramolecolari fotoattivi per la separazione di carica [14, 15].

Larga parte del mio lavoro riguarda anche la fotofisica di complessi metallici per applicazioni in dispositivi elettroluminescenti. La mia attività è iniziata nel 2010 all'interno del progetto europeo CELLO, il cui obiettivo era sviluppare una nuova tecnologia di dispositivi: le celle elettrochimiche emettitrici di luce (LEC) [16]. I LEC sono alternative a basso costo rispetto ai più noti, ma ben più costosi OLED, già presenti in commercio [17]. Accanto a indiscussi vantaggi in termini sia di sintesi dei materiali emettitori che di architettura intrinseca del dispositivo, i LEC presentano però notevoli problemi, tra i quali spicca la difficoltà di trovare emettitori stabili nella regione spettrale del blu. Io mi occupo di superare questo limite, soprattutto nel caso dei complessi cicloometallati di iridio(III), gli emettitori più promettenti utilizzati nei LEC [18-22]. Poiché, sfortunatamente, l'iridio è anche il metallo più raro in assoluto, nel nostro gruppo siamo impegnati da anni nella ricerca su complessi di rame(I) luminescenti, come alternative a quelli di iridio [23-26].

Ultimamente, dedico parte della mia ricerca anche alla fotocatalisi per processi di chimica verde. In collaborazione con il Consiglio Nazionale delle Ricerche argentino, stiamo migliorando le prestazioni dei complessi tricarbonilici di renio(I) per la fotoriduzione della CO₂. Questi catalizzatori, noti sin dagli anni Novanta [27], hanno tuttora bassissimi *turnover number* e presentano i tipici svantaggi della catalisi omogenea. Il nostro obiettivo è sia progettare catalizzatori più stabili ed efficienti, sia immobilizzarli in matrici polimeriche o su nanosupporti.

Inoltre, sfruttando le nostre conoscenze sui complessi di iridio con stati eccitati ad alta energia (v. sopra), assieme con l'Università di Bologna, stiamo sviluppando fotocatalizzatori per la formazione di legami carbonio-carbonio: ne è un esempio la metilazione selettiva su accettori di Michael, raggiunta con alte efficienze quantiche ed in blande condizioni di reazione [28].

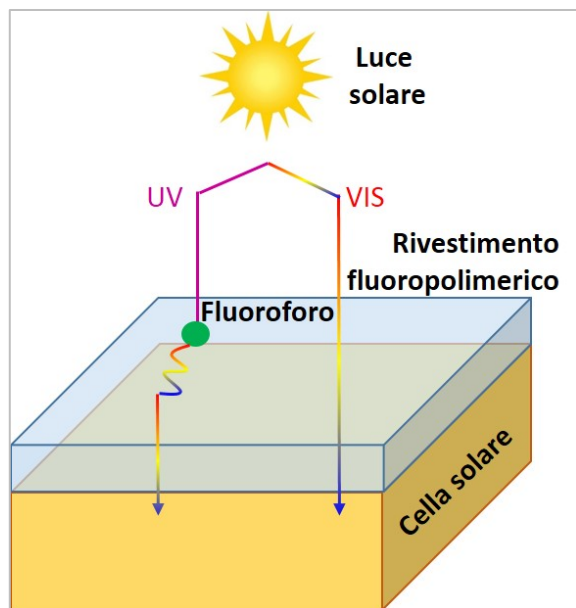
Filippo Monti è assegnista di ricerca presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche e professore a contratto all'Università di Bologna. Nel 2009 ha ottenuto la laurea specialistica in Chimica Industriale, con lode, mentre era allievo del Collegio Superiore dell'ateneo bolognese; dal 2013 è dottore di ricerca in Scienze Chimiche. È autore oltre 30 pubblicazioni internazionali (h-index 14). Ha ottenuto diversi riconoscimenti, tra cui una menzione speciale (categoria 35 years old level) all'European Young Chemist Award 2016 per i risultati raggiunti nel campo della fotochimica supramolecolare applicata alla conversione dell'energia solare, e per la sua ricerca su complessi metallici utilizzabili in dispositivi d'illuminazione e nella fotocatalisi verde.

Federico Bella - Materiali per l'energia... disegnati dalla luce!

Ho avuto il piacere di portare a Siviglia la mia attività di ricerca focalizzata sulla fotopolimerizzazione, una tecnica di polimerizzazione/reticolazione estremamente rapida, economica e a basso impatto ambientale. Basti pensare che non richiede la presenza di solventi né catalizzatori, e completandosi nel giro di pochi secondi/minuti è la tecnica d'elezione per l'industria dei rivestimenti, ma anche per le otturazioni odontoiatriche e il fissaggio dello smalto sulle unghie.

Durante il dottorato ho studiato lo sviluppo di materiali fotopolimerizzati per celle solari di terza generazione e batterie. Nel campo del fotovoltaico, questo studio è spinto dal fatto che l'alternativa principale ai combustibili fossili (in primis petrolio e carbone) è rappresentata dall'energia solare, la cui

conversione in elettricità rappresenterebbe la soluzione ultima alle problematiche energetiche. Questo è ancora più chiaro se si pensa che il Sole è in grado di fornire (ogni giorno) un quantitativo di energia 10.000 volte più grande dell'attuale consumo giornaliero globale dell'uomo. Recentemente, la comunità scientifica si sta concentrando sul cosiddetto fotovoltaico di terza generazione, sviluppando - tra gli altri - la cella sensibilizzata con coloranti (dye-sensitized solar cell, DSSC) e la cella solare a perovskite (perovskite solar cell, PSC). Entrambi i dispositivi sono costituiti da materiali abbondanti (diossido di titanio, coloranti, ossidi misti, vetro, sali di iodio), possono essere realizzati con vari gradi di trasparenza (per permetterne anche l'applicazione in finestra) e il loro processo di fabbricazione è di facile scalabilità industriale. Nonostante DSSC e PSC siano in grado di produrre efficienze di conversione della luce solare superiori al 14% e al 22%, rispettivamente, questi dispositivi soffrono di importanti problemi connessi alla stabilità a lungo termine: la presenza di un elettrolita liquidi (e quindi soggetti all'evaporazione) e di altri componenti organici (quindi soggetti alla cosiddetta "fotodegradazione" sotto esposizione continuativa alla luce solare), ma anche



l'instabilità in presenza di acqua/umidità.

La soluzione che ho proposto ha riguardato la preparazione di materiali alternativi, basati su fotopolimeri. L'elettrolita liquido presente nelle DSSCs è stato sostituito con delle membrane polimeriche di consistenza analoga ad una lente a contatto (stato "quasi-solido") [29]: il reticolo polimerico tridimensionale consente un efficace intrappolamento della coppia redox alla base del funzionamento della DSSC. Relativamente, invece, al fattore di instabilità di queste celle solari a quel 5% di radiazione ultravioletta presente nello spettro solare, sono stati proposti monomeri fluorurati dopati con agenti luminescenti (Fig. 4).

Fig. 4

Queste formulazioni liquide possono essere fotopolimerizzate in un sottile strato di rivestimento al di sopra delle celle solari. L'utilità di questo componente polimerico sta sia nell'azione di downshifting della luce UV in visibile (evitando la fotodegradazione dei componenti organici della cella solare, ma al tempo stesso aumentando l'efficienza per l'incrementato aumento di fotoni visibili che giungono sullo strato fotosensibile), sia nel conferimento di un meccanismo di autopulizia utile quando il pannello viene esposto in ambiente esterno [30].

Federico Bella è RTD/A al Politecnico di Torino, dopo aver conseguito il Dottorato in Dispositivi Elettronici all'Istituto Italiano di Tecnologia (2015) e la Laurea in Chimica Industriale all'Università di Torino (2011). Opera nel campo della chimica dei materiali per l'energia ed è il Coordinatore del Gruppo Giovani della Società Chimica Italiana. Federico è autore di 45 pubblicazioni su riviste internazionali e 100 contributi in atti di convegno. Nell'ultimo anno ha vinto il Premio Sapio e il Premio ENI come miglior giovane ricercatore nel campo delle energie rinnovabili. In occasione dell'EYCA, ha ottenuto la menzione speciale nella categoria 35-years-level e la menzione della Royal Society of Chemistry per il miglior contributo nell'area della chimica dei materiali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Ragazzon *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**, 70 e copertina della rivista.
- [2] E. Sevick, *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**, 18.
- [3] O. Graydon, *Nat. Photon.*, 2015, **9**, 13.
- [4] G. Ragazzon *et al.*, *Chimica e Industria*, 2015, **97**, 35.
- [5] V. Zanichelli *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 1033.
- [6] P. Franchi *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 8745 e copertina della rivista.

- [7] C. Schäfer *et al.*, *ChemistryOpen*, 2016, **5**, 120.
- [8] G. Ragazzon *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **393**, 230.
- [9] D. Leonori *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 14017.
- [10] D. Leonori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 8092.
- [11] N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a Sustainable World. From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, Wiley-VCH, 2011.
- [12] U. Hahn *et al.*, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2234.
- [13] F. Monti *et al.*, *Polyhedron*, 2014, **82**, 122.
- [14] F. Monti *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 10677.
- [15] F. Tancini *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 202.
- [16] <http://www.cello-project.eu/>
- [17] R.D. Costa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 8178.
- [18] N.M. Shavaleev *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 2263.
- [19] F. Monti *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 10292.
- [20] F. Monti *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 7709
- [21] F. Monti *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 3031.
- [22] F. Monti *et al.*, *Faraday Discuss.*, 2015, **185**, 233.
- [23] A. Kaeser *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12140.
- [24] M. Mohankumar *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 12083.
- [25] J.-J. Cid *et al.*, *Polyhedron*, 2014, **82**, 158.
- [26] F. Farinella *et al.*, *Dalton Trans.*, *Dalton Trans*, 2016, 45, 17939; DOI: 10.1039/C6DT03049A
- [27] J.M. Lehn, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **382**, 157.
- [28] P.G. Cozzi *et al.*, *Chem. Sci.*, 2017, DOI:10.1039/C6SC03374A.
- [29] F. Bella *et al.*, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 16308.
- [30] F. Bella *et al.*, *Science*, 2016, **354**, 203.