

LA FOTOCHIMICA, OGGI Italian Photochemistry Meeting 2013

Maurizio D'Auria

Dipartimento di Scienze

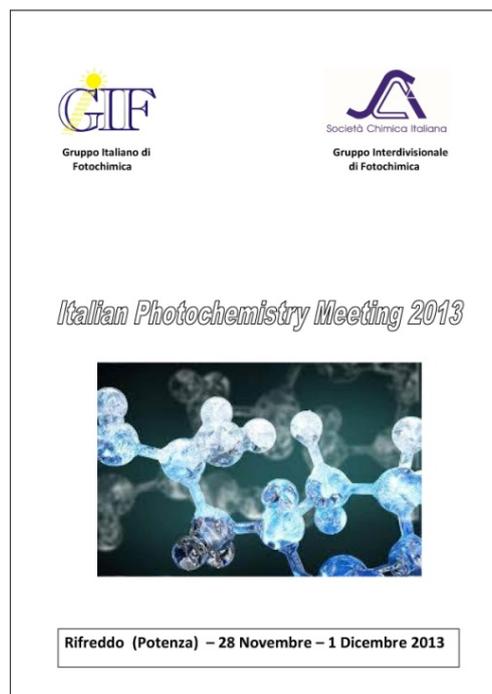
Università della Basilicata

maurizio.dauria@unibas.it

Alla fine di novembre si è tenuto il meeting annuale del Gruppo Italiano di Fotochimica e del Gruppo Interdivisionale di Fotochimica della Società Chimica Italiana. Lo svolgimento del convegno ha mostrato una disciplina che si confronta con le necessità e con le potenzialità di uno sviluppo sostenibile della nostra società.

Dal 28 novembre al 1 dicembre scorsi si è svolto a Rifreddo (PZ) il meeting annuale del Gruppo Italiano di Fotochimica, sezione italiana dell'European Photochemistry Association, e del Gruppo Interdivisionale di Fotochimica della Società Chimica Italiana. Il convegno si è tenuto nell'accogliente sede di un hotel posto in una località ai margini della zona sciistica della Provincia di Potenza. Rifreddo è una località a 1146 metri sul livello del mare e l'Hotel Giubileo sorge ai margini della grande foresta di Rifreddo.

Il convegno è stato organizzato dal gruppo di fotochimici dell'Università della Basilicata di cui fa parte chi scrive ma anche Rocco Racioppi, Licia Viggiani, Sonia Stoia, Ambra Guarnaccio e Federico Rofrano. La sede del Convegno e la data in cui si è svolto ci potevano indurre ad avere qualche preoccupazione sulle condizioni del tempo che i congressisti avrebbero trovato, soprattutto nel relativamente lungo viaggio per arrivare a Potenza. In effetti, solo due giorni prima del convegno, in Basilicata ha nevicato, ma questo ha solo contribuito a rendere più suggestivo il panorama a disposizione di chi è venuto a partecipare a questo meeting.



Un'immagine dell'Hotel Giubileo di Rifreddo (PZ) dove si è svolto il convegno

Al convegno hanno partecipato oltre sessanta ricercatori, provenienti da molte zone d'Italia. Partecipanti sono giunti da Milano, da Bari, da Genova, da Messina, da Bologna, da Pavia, da

Ferrara, da Catania, da Perugia e da Padova. La composizione ha visto in massima parte la partecipazione di una popolazione di ricercatori nel settore giovani e motivati. Questo nel rispetto di una lunga tradizione dei convegni nazionali dei fotochimici, il cui obiettivo è quello di fornire una tribuna dove soprattutto i giovani possano presentare la loro attività e confrontare il loro lavoro con quello dei loro colleghi. Tutto questo fatto in un clima informale e di ascolto, volto ad aiutare a risolvere i problemi di chi presenta i propri risultati, se e quando il problema si ponga.



Foto di gruppo con i partecipanti al convegno

Il convegno si è svolto nel corso di due giornate piene di attività congressuale. Sono state presentate quattro relazioni plenarie e ventidue comunicazioni orali. Il programma è stato poi completato da una sessione poster dove sono state presentate quattordici comunicazioni e che ha occupato tutto il pomeriggio del secondo giorno del convegno.

La prima delle relazioni plenarie del Convegno è stata tenuta da Giacomo Lanzani del Politecnico di Milano, componente dell'IIT di Genova. La relazione (*Interface dynamics in organic photovoltaics*) ha mostrato le potenzialità delle applicazioni della spettroscopia transiente risolta nel tempo per caratterizzare i fenomeni fisici e chimici che avvengono in innovativi materiali semiconduttori utilizzabili nella progettazione di nuovi collettori fotovoltaici. Ci ha mostrato come l'uso di una spettroscopia pump and probe risolta al femtosecondo permetta di capire che un polimero potenzialmente utile come collettore fotovoltaico in quanto caratterizzato da un basso valore di band gap dissipa l'eccesso di energia mediante un processo di conversione interna.

Ma se nel sistema è presente un accettore allora il processo di separazione di carica diventa veloce abbastanza da competere con la conversione interna. Sebastiano Campagna, dell'Università di Messina, ha tenuto la seconda relazione plenaria del primo giorno di convegno. La sua relazione (*Artificial photosynthesis: a supramolecular approach*) si è incentrata sulla modellistica supramolecolare messa a punto nel suo gruppo che permette un approccio al tema della fotosintesi artificiale. Il problema è molto importante e di non facile soluzione, perché richiede l'utilizzazione di sistemi biomimetici organizzati strutturalmente in modo da poter interagire e di svolgere funzioni strettamente integrate fra loro. Sono stati proposti diversi approcci basati sulla progettazione di sistemi antenna in grado di fungere da collettori della luce solare e convertirla in energia elettronica, sistemi in grado di utilizzare l'energia raccolta per realizzare processi di separazione di carica e di sistemi in grado di catalizzare processi di trasferimento multielettronico.

Le comunicazioni orali della prima giornata si sono incentrate su alcune tematiche di rilievo. In particolare sono stati trattati temi connessi alla sintesi organica per via fotochimica. In quest'ambito



Silvia Garbarino (Univ. di Genova) ha affrontato il ruolo del riarrangiamento di Wolff indotto da UV per la sintesi di olefine captodative. Stefano Protti (Univ. di Pavia) ha descritto, invece, un approccio fotochimico alla sintesi di α ,n-dideidrotolueni, specie con un forte potenziale come agenti chemioterapici, attraverso un processo fotochimico che porta a generare cationi fenilici.

Altra tematica oggetto di comunicazioni orali è stata lo studio delle caratteristiche fotofisiche di sistemi nanostrutturati fotoattivi per dispositivi elettronici.

In quest'ambito Christophe Linchenau (Univ. di Bologna) ha descritto il comportamento fotochimico di nanocristalli inorganici (CdSe) la cui superficie era stata ricoperta con ligandi organici funzionali.

Queste nanoparticelle presentano buone proprietà fotofisiche ed optoelettroniche.

Sebastiano Campagna durante il suo intervento

L'uso di metalli di terre rare in dispositivi luminescenti è in contrasto con l'intrinseca limitazione della disponibilità di questi elementi. Filippo Monti (CNR-ISOF, Bologna) ha studiato le caratteristiche fotofisiche di complessi che potrebbero fungere da validi sostituti di questi elementi: è stato effettuato uno studio di complessi del Cu(I) con fenantrolina e ligandi bis-fosfinici. Jennifer Molloy (Univ. di Bologna), al fine di preparare nuovi materiali da utilizzare per applicazioni nel campo del fotovoltaico, ha descritto la preparazione di nanoparticelle di silicio al cui core sono stati attaccati cromofori del tipo del crisene. L'eccitazione del crisene è seguito da un energy transfer al core di silicio che avviene con grande efficienza e porta ad un'emissione che può essere ottimizzata dal visibile al NIR. Giulia Battistelli (Univ. di Bologna), con lo scopo ultimo di preparare nano-devices, ha descritto la preparazione e la luminescenza di nanoparticelle stabilizzate con un polimero funzionalizzabile e contenenti nanostrutture metalliche che potrebbero essere utilizzate sia come sonde luminescenti sia per la terapia fototermica. Alberto Bossi (CNR), rimanendo nel campo di possibili nuovi composti utilizzabili per applicazioni nel campo dell'optoelettronica e della fotosintesi artificiale, ha studiato la luminescenza di complessi di iridio(III) recanti ligandi del tipo arilisocianuri.

Enrico Marchi (Univ. di Bologna) ha descritto il comportamento di dendrimeri costruiti sulla base di un core formato da azobenzene contenenti unità naftaleniche e unità di cyclam in grado di coordinare metalli. Queste unità sono in grado di fungere da collettori della luce, coordinare i metalli e fungere da photoswitch. Infatti la coordinazione con un metallo può permettere o impedire l'isomerizzazione *cis-trans* dell'azobenzene.

Maria Vittoria Dozzi (Univ. di Milano) ha studiato l'attività fotocatalitica (la fotocatalisi rappresenta un'altra delle tematiche fortemente presenti in questo convegno) di biossido di titanio dopato con composti contenenti azoto o fluoro. È stato visto che il fluoro è il responsabile dell'attività catalitica nella zona dell'UV-A. Il catalizzatore è stato anche caratterizzato utilizzando la fotoluminescenza risolta nel tempo nella scala dei picosecondi. Gian Luca Chiarello (Univ. di Milano) ha riportato i risultati ottenuti studiando la produzione per via fotocatalitica di idrogeno dallo steam reforming del metanolo. Allo scopo sono stati utilizzati catalizzatori fluorurati a base di platino e biossido di titanio.

Nanocristalli di oro e di nichel sono stati preparati e descritti da Luigi Tarpani (Univ. di Perugia) andando a modificare dimensioni della particella e natura dello stabilizzante in modo da poter modulare efficacemente le loro proprietà ottiche e di superficie. Inoltre, per controllare in maniera ottimale la distanza tra l'unità fluorescente e le nanoparticelle metalliche sintetizzate, il fluoroforo è stato incorporato in una matrice di silice di raggio variabile. Le misure di fluorescenza stazionaria e risolta nel tempo effettuate hanno dimostrato che i cammini di disattivazione radiativi delle sonde fluorescenti prese in considerazione sono fortemente influenzati dalla presenza del metallo.

Francesco Nastasi (Univ. di Messina) ha descritto le proprietà fotofisiche, anche risolte nel tempo, di una nuova famiglia di sistemi antenna costituiti da diversi frammenti cromoforici di tipo Bodipy ancorati su un core triptico. Le proprietà di luminescenza e la spettroscopia di assorbimento transiente hanno messo in evidenza che in tutti i sistemi multicromoforici investigati si verificano processi di trasferimento di energia elettronica fotoindotti verso la subunità a più bassa energia di ciascun sistema multi-Bodipy.

Il secondo giorno ha visto le comunicazioni plenarie di Gianluca Farinola e John Gilchrist. Gianluca Farinola (Università di Bari) ha discusso due casi in cui sostanze fotoattive sono state congiunte a sistemi naturali permettendo la formazione di ibridi nanostrutturati. In un caso coloranti del tipo arilenetnilene sono stati congiunti al sistema fotosintetico del batterio *Rhodobacter sphaeroides* incrementando la capacità fotosintetiche del sistema. Nel secondo caso, lo stesso tipo di coloranti è stato unito a diatomee. John Gilchrist (Gilden Photonics Ltd.) ha discusso i problemi connessi con lo sviluppo di nuovi strumenti (spettrofotometri per esempio) in campo fotochimico. In particolare si è soffermato sulla progettazione di uno spettrofluorimetro considerando i problemi connessi al fatto che lo spettro osservato è la convoluzione del sistema sperimentale e dello spettro di emissione vero.

Le proprietà fotofisiche di nuovi materiali sono stati uno degli argomenti più trattati in questa seconda giornata di comunicazioni orali. Andrea Cantelli (Univ. di Bologna) ha discusso il comportamento fotofisico di nanoparticelle di oro funzionalizzate, mediante un ponte tiolico, con azobenzene e ha dimostrato che si osserva emissione dall'oro tramite electron transfer dall'azobenzene. La fotoisomerizzazione *cis-trans* dell'azobenzene può essere utilizzata per modulare l'emissione dall'oro. Monica Panigati (Univ. di Milano) ha riportato i risultati di uno studio delle proprietà fotofisiche di complessi luminescenti di renio(I) tricarbonile contenenti ligandi della 4-fenilpiridazina. Sono stati realizzati studi di assorbimento e di emissione risolti nel tempo. Alcuni dei composti testati potrebbero essere usati come sensibilizzatori di tripletto in processi di up-conversion. Valentina Carboni (Univ. di Bologna) ha studiato la fotoisomerizzazione dell'azobenzene quando questo viene inserito in membrane liposomiali e come l'uso di membrane liposomiali può influenzare l'isomerizzazione di pseudorotassani fotoattivi a causa proprio della presenza di azobenzene nella struttura. Ambra Guarnaccio (Univ. della Basilicata) ha descritto la sintesi di una nuova triade formata da una sequenza fullerene-ditienilbenzo[c]tiofene-fullerene legati mediante l'inserimento di un ponte acetilenico con utilizzazione potenziale nel campo dei sistemi fotovoltaici. Sono stati descritti i risultati di un lavoro preliminare volto a caratterizzare le caratteristiche fotofisiche del sistema mediante l'uso di tecniche spettroscopiche risolte nel tempo nella scala del femtosecondo. I risultati presentati sono in accordo con la presenza di un efficiente processo di electron transfer. Mirco Natali (Univ. di Ferrara) ha descritto una nuova classe di triadi concepiti in funzione di una loro possibile utilizzazione nella fotosintesi artificiale. Le triadi si basano sull'unione di porfirine di zinco, naftalendiimmide e ferrocene, uniti fra loro da ponti costituiti da 1,2,3-triazoli. Questi sistemi danno luogo alla formazione di stati a separazione di carica. Giuseppina Massaro (Univ. di Perugia) ha studiato l'emissione di up-conversion generata da nanomateriali luminescenti costituiti da nanoparticelle di silice su cui sono legati una porfirina di platino (sensibilizzatore) e l'1,3,6,8-tetrafenilpirene come accettore di energia ed emettitore. Infine, Fausto Puntoriero (Univ. di Messina) ha descritto le proprietà di assorbimento elettronico, di luminescenza e i processi di trasferimento elettronico fotoindotto di una serie di sistemi

multicromoforici costituiti da perilene diimmidi (PDI) quali cromofori accettori e da subunità trifenilamminiche (TPA) quali donatori. Lo studio della fotofisica dei sistemi ha messo in evidenza che in essi è attivo un processo di disattivazione non radiativo competitivo con la luminescenza dei cromofori PDI. L'analisi completa dei dati ha permesso di dimostrare che questo comportamento è imputabile ad un processo efficiente ed ultraveloce di trasferimento elettronico fotoindotto.

Le possibili applicazioni della fotochimica nella terapia dei tumori è stato l'oggetto di un'interessante comunicazione orale. Aurore Fraix (Univ. di Catania) ha descritto la progettazione e la valutazione delle proprietà di un nanoaggregato basato su una ciclodestrina recante una porfirina coniugata con un donatore di NO. In questo modo l'oggetto preparato può fungere sia da generatore fotochimico di ossigeno singoletto che di ossido di azoto. L'inserimento in un melanoma ha mostrato la presenza di un livello significativo di mortalità delle cellule tumorali.

Il ruolo di supporto che la fotochimica può esercitare nel campo della diagnostica per la salvaguardia dei beni culturali è stato oggetto di una comunicazione. Chiara Grazia (Univ. di Perugia) ha studiato le caratteristiche fotofisiche di modelli pittorici costituiti a base a cadmio e la valutazione è stata fatta con misure nel vicino infrarosso. Questa classe di pigmenti, utilizzata a partire dalla prima metà del XX secolo, presenta interessanti proprietà di luminescenza, particolarmente utili a fini diagnostici, per il riconoscimento del pigmento in fase di restauro di un'opera pittorica.

Il programma scientifico è stato integrato dalla presentazione di numerosi poster di cui di seguito diamo brevemente gli argomenti: si va dalla polimerizzazione fotochimica di porfirine funzionalizzate su argento, al comportamento fotocromico di eliceni; dalla sintesi di sistemi supramolecolari a base di platino(II) per 'ossidazione fotoindotta dell'acqua, allo studio computazionale del comportamento fotochimico di nuovi motori molecolari; dalla caratterizzazione fotofisica di clorofille utilizzabili come sensibilizzatori in celle solari, all'utilizzo di complessi del Ru(II) come anodi in celle fotoelettrochimiche per l'ossidazione dell'acqua; dalla sintesi per via fotochimica di cationi fenile nello stato di tripletto, alla caratterizzazione fotofisica di nuovi composti caratterizzati dalla presenza di antracene e di unità pirimidiniche; dalla produzione fotocatalitica di idrogeno utilizzando Cu(II) su Pt/TiO₂, all'effetto della radiazione UV sulle caratteristiche fisiche e di superficie di legno di cerro; dalla degradazione dell'estradiolo per via fotocatalitica o foto-Fenton, allo studio dell'efficienza fotocatalitica nella degradazione di composti di interesse farmaceutico di vetri contenenti ossidi di metalli.

La Gilde Photonics ha messo a disposizione un premio per la migliore presentazione orale. La commissione ha discusso a lungo esaminando i potenziali candidati ed ha deciso di considerare a pari merito tre comunicazioni orali: quella di Chiara Grazia, dell'Università di Perugia, di Enrico Marchi, dell'Università di Bologna, e di Ambra Guarnaccio, dell'Università della Basilicata. Dovendo consegnare il premio, questo è stato attribuito a Enrico Marchi.

Concludendo questa breve presentazione, noi come organizzatori del convegno, non possiamo far altro che sperare di aver fornito un'occasione utile per riflettere sulle potenzialità di una disciplina che in

questo momento si trova di fronte alla necessità di confrontarsi con le potenzialità di uno sviluppo sostenibile della nostra società: speriamo in tutta onestà di esserci riusciti.



Premiazione delle comunicazioni orali: da sinistra Elena Selli, presidente del GIF e del Gruppo Interdivisionale di Fotochimica della SCI, Ambra Guarnaccio, Grazia Chiara, Enrico Marchi e Maurizio D'Auria, per il Comitato Organizzatore.