

## UN APPROCCIO SUPRAMOLECOLARE ALLA FOTOSINTESI ARTIFICIALE

Francesco Nastasi - Fausto Puntoriero - Giuseppina La Ganga - Marie-Pierre Santoni - Scolastica Serroni - Maurilio Galletta - Sebastiano Campagna

Dipartimento di Scienze Chimiche

Università di Messina

e Centro di Ricerca Interuniversitario per la Conversione Chimica dell'Energia Solare (SOLAR-CHEM)

Sezione di Messina

[campagna@unime.it](mailto:campagna@unime.it)

La fotosintesi artificiale è un campo di ricerca molto attraente sia per ragioni fondamentali che per le sue potenziali applicazioni. Sono qui brevemente discussi i principi generali della fotosintesi artificiale, ispirati dalla fotosintesi naturale, e illustrati alcuni esempi di antenne artificiali e di sistemi integrati antenne/centri di reazione/catalizzatori multielettronici investigati dal nostro gruppo di ricerca

### A Supramolecular Approach to Artificial Photosynthesis

Artificial photosynthesis attracts much attention as one of the most promising technologies for solving global environmental and energy demand problems. In a bio-inspired, supramolecular approach, light-harvesting antenna, reaction centers, and multielectron transfer catalysts must be integrated into photo-active assemblies capable to perform precious functions such as water splitting. Here, the basic principle of artificial photosynthesis are briefly introduced, along with selected examples of artificial antenna and integrated antenna/catalysts systems investigated by our research group.

### Fotosintesi naturale ed artificiale:

#### concetti di base

La vita sulla Terra e la nostra stessa civiltà sono possibili grazie alla fotosintesi naturale, il processo che permette la conversione di specie chimiche a basso contenuto energetico, come acqua e anidride carbonica, in specie chimiche ad alto contenuto energetico, quali ossigeno molecolare e carboidrati, attraverso l'utilizzo della luce solare. Infatti, gli stessi combustibili fossili di cui l'uomo ha sempre fatto largo uso sono derivati ultimi dei carboidrati, sintetizzati dalle piante e da altri organismi fotosintetici per mezzo dell'energia solare (da cui la designazione di *energia solare fossile* riferita ai combustibili fossili).

L'importante e pregiata funzione svolta dalla fotosintesi naturale ha ispirato da sempre la possibilità di realizzare sistemi in grado di realizzare una fotosintesi artificiale. Il crescente e non più sostenibile fabbisogno energetico annuo della civiltà del nostro pianeta, finora soddisfatto essenzialmente dai combustibili fossili e destinato a raddoppiarsi in pochi decenni (dai circa 13 TW, calcolati nel 2010, ai 27 TW stimati nel 2050), sta sempre più trasformando tale *possibilità* in una *necessità*<sup>1,2,3,4,5,6</sup>: ciò è evidente quando si considera che la luce solare che arriva sulla Terra in un'ora (13,6 TW) porta con sé un contenuto energetico equivalente al consumo energetico globale annuo<sup>7</sup> ed il suo utilizzo efficace appare così la risposta più efficiente per risolvere la crescente richiesta di energia. Mentre la Terra, vista come un sistema chiuso, ha infatti risorse limitate, se consideriamo l'input della luce solare la quantità di energia su cui è possibile contare, a patto di riuscire ad immagazzinarla in forme opportune, diventa virtualmente infinita<sup>1</sup>. Le "forme opportune", in accordo ai processi naturali, sono i legami chimici, in particolare C-H, C-C e H-H, presenti in specie ad alto contenuto energetico: la conversione dell'energia solare in energia chimica (in breve, l'essenza del processo fotosintetico) permette di avere energia trasportabile e immagazzinabile, superando i problemi legati alla bassa intensità e intermittenza della luce solare. È da sottolineare che il processo essenziale della fotosintesi è lo splitting fotoindotto dell'acqua: in particolare è il processo di ossidazione dell'acqua a ossigeno molecolare (potenziale, 1,23 V a pH 0) a fornire l'energia necessaria

per la successiva sintesi di specie chimiche ad alta energia di interesse tecnologico, quali metano (da riduzione della  $\text{CO}_2$ ) o idrogeno molecolare<sup>5,8</sup>.

La fotosintesi artificiale, preannunciata da alcuni lavori "visionari" di inizio Novecento<sup>9,10</sup>, è finalmente apparsa una tecnologia realizzabile grazie ad alcuni lavori pubblicati alla fine del secolo scorso da Fujishima e Honda<sup>11</sup>, Balzani<sup>12</sup>, Meyer<sup>13</sup> e Lehn<sup>14</sup>, che hanno posto solide basi per studi successivi. Più recentemente, sono stati i progressi nei campi della spettroscopia ultraveloce e della chimica supramolecolare ad aver fornito nuovi e probabilmente decisivi mezzi per la progettazione e lo studio delle proprietà di sistemi fotosintetici artificiali. In ogni caso, la ricerca in tale settore richiede una profonda conoscenza dei concetti fotochimici di base, inclusi i meccanismi dei processi fotoindotti di trasferimento elettronico ed energetico, senza la quale un'efficace progettazione di sistemi capaci di compiere una fotosintesi artificiale risulta poco probabile.

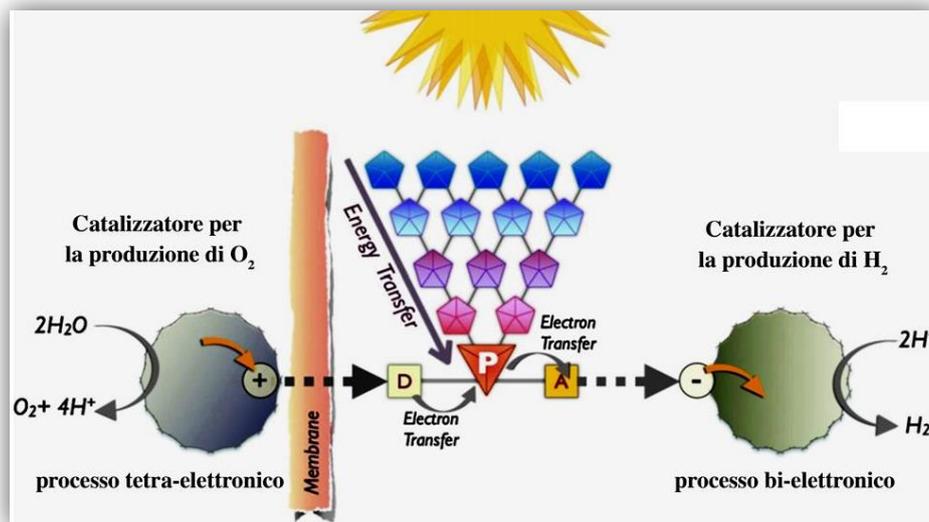


Fig. 1

Struttura schematica di un sistema artificiale per lo splitting fotochimico dell'acqua

La struttura generale schematica di un sistema fotosintetico artificiale comprende (Fig. 1): (i) un insieme di cromofori (l'antenna, rappresentata in Fig. 1 dai vari pentagoni colorati, ciascuno individuante un singolo cromoforo), avente il ruolo di assorbire luce solare e convogliarla ad un sito specifico (P in Fig. 1), attraverso una serie di trasferimenti energetici fotoindotti (la funzione compiuta dall'antenna è quindi quella di convertire energia solare in energia elettronica); (ii) un centro di reazione (in Fig. 1 rappresentato dal sistema multicomponente D-P-A), costituito da una serie di specie redox-attive, in cui l'energia solare, già convertita in energia elettronica ed accumulata in P, è utilizzata per compiere una serie di processi di trasferimento elettronico che portano alla separazione delle cariche (la funzione del centro di reazione è quindi la trasformazione dell'energia elettronica in energia redox); (iii) catalizzatori multielettronici, capaci di accumulare cariche per compiere processi multielettronici quali l'ossidazione dell'acqua e la riduzione dei protoni ad idrogeno molecolare.

Lo schema sopra illustrato può essere implementato considerando celle fotoelettrosintetiche<sup>15,16,17</sup>. Qui saranno brevemente discussi alcuni esempi di antenne artificiali e di sistemi integrati antenne/catalizzatori multielettronici investigati dal nostro gruppo di ricerca nel corso di uno studio pluridecennale e presentati al Congresso Nazionale di Fotochimica 2013, svoltosi a Rofreddo (Potenza) nel novembre 2013. Centri di reazione artificiali per la separazione di carica fotoindotta, studiati dal nostro gruppo anche di recente<sup>18</sup> e brevemente illustrati in occasione del congresso di Potenza, non saranno qui discussi, per ragioni di spazio.

### Sistemi antenna artificiali

I punti essenziali da considerare per la progettazione di sistemi antenna artificiali sono<sup>19</sup>: (i) la scelta dei cromofori da usare come "building block" (subunità); (ii) le connessioni tra i vari cromofori; (iii) le metodologie sintetiche appropriate.

I building block devono avere elevata assorbanza nella zona visibile dello spettro solare, stabilità nello stato fondamentale e nello stato eccitato, tempi di vita degli stati eccitati relativamente lunghi, facile modulabilità delle proprietà fotofisiche (alcuni di tali requisiti sono più stringenti nei sistemi artificiali che negli stessi sistemi naturali, data l'assenza di meccanismi di auto-riparazione nei primi). Le connessioni tra le subunità devono essere tali da permettere ai cromofori di mantenere le loro proprietà individuali (es.: assorbimento elettronico) e al tempo stesso consentire processi veloci di trasferimento energetico intercomponente.

Le metodologie sintetiche impiegate devono permettere di assemblare un elevato numero di cromofori, con controllo della topologia del sistema finale, con pochi passaggi sintetici. Sono diverse le combinazioni di "cromofori/connessioni/strategie sintetiche" che possono soddisfare tali requisiti. Una delle classi di antenne artificiali maggiormente studiate sono i dendrimeri metallici contenenti, quali subunità cromoforiche, complessi polipiridinici di Ru(II) ed Os(II), sviluppati principalmente dal nostro gruppo, in stretta collaborazione con i gruppi di Vincenzo Balzani a Bologna e Gianfranco Denti a Pisa (per alcuni esempi, Fig. 2)<sup>20,21</sup>.

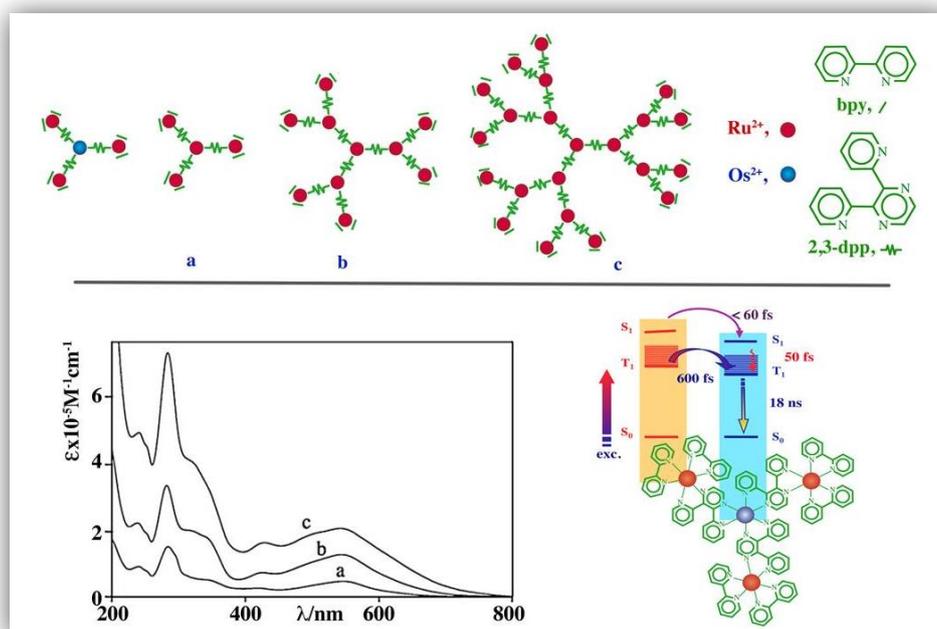


Fig. 2

*Rappresentazione schematica di alcuni dendrimeri metallici di prima (specie a), seconda (b) e terza generazione (c), oro spettri di assorbimento in acetonitrile, e processi di trasferimento energetico fotoindotto operanti nella specie tetranucleare di prima generazione  $[Os\{\mu\text{-}2,3\text{-dpp}\}Ru(bpy)_2]_3^{8+}$ , rappresentata in alto a sinistra (2,3-dpp = 2,3-bis(2'-piridil)pirazina; bpy = 2,2'-bipiridina). Per maggiori informazioni, vedi rif. 20-26*

Tali dendrimeri sono caratterizzati da un'elevata assorbanza in tutto lo spettro visibile (assorbanza molare superiore a  $200.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  per i dendrimeri di terza generazione, contenenti 22 centri di Ru(II)<sup>22,23</sup> o 21 centri di Ru ed uno (il centrale) di Os(II)<sup>24</sup>, dovuta a transizioni spin-permesse di tipo *metal-to-ligand charge transfer* (MLCT). La strategia sintetica sviluppata, basata su processi di protezione/deprotezione di siti polipiridinici<sup>22,23,24</sup>, ha permesso un elevato controllo topologico della composizione delle strutture finali, e questo si è tradotto in gradienti energetici predeterminati tra gli stati eccitati centrati nelle diverse subunità, che danno origine a processi altamente efficienti di migrazione elettronica fotoindotta, con energia elettronica accumulabile in determinati centri cromoforici (effetto antenna)<sup>20</sup>. In particolare, la spettroscopia *pump-probe* ha permesso di verificare che i processi di trasferimento energetico intercomponente tra subunità con corretto gradiente possono verificarsi con costanti di tempo inferiori a 100 fs<sup>25,26</sup>, utilizzando il meccanismo di doppio scambio elettronico di Dexter, mediato via superexchange. È da notare che tale velocità è superiore alla velocità di migrazione di energia elettronica in molte delle antenne naturali.

Altre serie di antenne artificiali sviluppate nei nostri laboratori negli ultimi anni, in collaborazione con il gruppo di Raymond Ziessel a Strasburgo<sup>27,28</sup> o con il gruppo sintetico di Paola Bonaccorsi a Messina<sup>29</sup>, sono basati su scaffold rigidi a cui sono appesi cromofori di tipo *bodipy* (Fig. 3). In tutti i composti multicromoforici illustrati in

Fig. 3, la luce assorbita da ogni cromoforo di tipo bodipy è efficientemente convogliata nel cromoforo a più bassa energia (efficienza del processo di trasferimento energetico  $\geq 90\%$ ), attraverso il meccanismo di Förster. Il composto mostrato in alto a sinistra in Fig. 3 illustra un caso particolare, in cui il processo completo avviene principalmente attraverso un processo a due stadi, illustrato in basso a destra<sup>27</sup>.

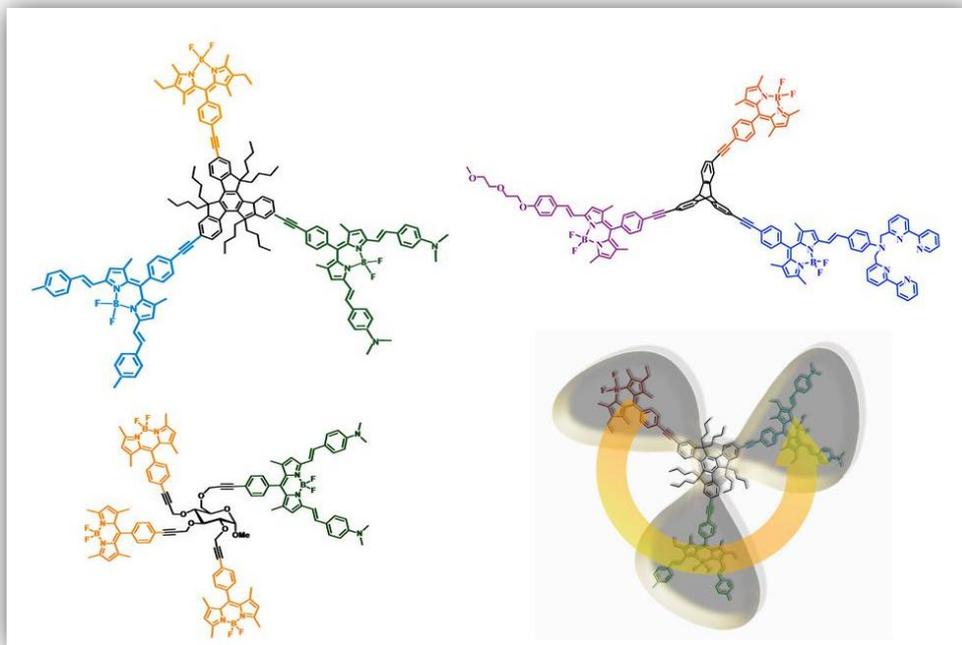


Fig. 3

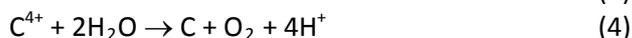
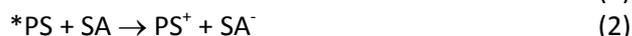
*Sistemi multicromoforici contenenti vari cromofori di tipo bodipy [27-29]*

### Sistemi integrati antenna/catalizzatore multielettronico per ossidazione fotoindotta dell'acqua

Come già menzionato, il processo chiave per la realizzazione di un'efficace fotosintesi artificiale è l'ossidazione fotochimica dell'acqua. Nel sistema naturale tale processo, che comporta una serie di trasferimenti multielettronici e la formazione del doppio legame O-O, è compiuto per mezzo di un cluster contenente quattro centri di manganese, non equivalenti, ed uno di calcio, la cui struttura è stata determinata solo da pochi anni<sup>30,31</sup>. Tale cluster va incontro ad una serie di trasferimenti elettronici fotoindotti successivi, la maggior parte dei quali accoppiati a trasferimenti protonici. L'insieme dei trasferimenti elettronici e protonici accumula quattro lacune elettroniche, utilizzate per compiere l'ossidazione dell'acqua ad ossigeno molecolare (formalmente, un processo tetraelettronico) senza passare attraverso intermedi ad alta energia (ciclo di Kok<sup>32</sup>). Mentre il sistema funzionale artificiale, quindi di tipo rigenerativo, dovrebbe essere integrato in celle fotoelettrochimiche, lo studio semplificato della "semicoppia" ossidativa è usualmente effettuato con l'utilizzo di agenti sacrificali<sup>33</sup>.

La serie di processi comunemente accettata è mostrata nelle equazioni 1-4: lo stato eccitato, prodotto per assorbimento luminoso (eq. 1), del fotosensibilizzatore PS (il sistema antenna) viene spento per trasferimento elettronico ossidativo (eq. 2) da un ossidante sacrificale (indicato con SA nello schema di equazioni 1-4), che si riduce irreversibilmente e che svolge il ruolo dell'elettrodo nel sistema rigenerativo. Il fotosensibilizzatore ossidato  $PS^+$  viene poi ridotto dal catalizzatore C, attraverso un meccanismo denominato *hole scavenging* (eq. 3; ancora un trasferimento elettronico). Il fotosensibilizzatore PS è adesso pronto per dare inizio ad un'altra serie di eventi. In linea di principio, quando il catalizzatore ha accumulato quattro buche elettroniche ( $C^{4+}$ ), a seguito di un numero opportuno di eventi sopra descritti, avrà il potenziale per ossidare l'acqua a ossigeno molecolare (eq. 4). Si può dimostrare come l'energia solare convertibile in energia chimica dipenda dallo spettro di assorbimento del fotosensibilizzatore, mentre l'efficienza del processo completo dipenda dalla velocità dei processi di trasferimento elettronico descritti nelle eq. 1-4, in competizione con vari processi di ricombinazione di carica, qui non mostrati (per un completo set di equazioni, con il dettaglio di tutte le reazioni coinvolte, vedi rif. 33). In ogni caso, il potenziale di ossidazione del fotosensibilizzatore deve essere più positivo del potenziale di scarica del

catalizzatore (ovvero del potenziale a cui il catalizzatore promuove l'ossidazione dell'acqua, dipendente dal pH), ovviamente a sua volta più positivo del potenziale termodinamico per l'ossidazione dell'acqua:



Il nostro gruppo di ricerca ha utilizzato quale fotosensibilizzatore/sistema antenna uno dei dendrimeri di prima generazione della classe di dendrimeri metallici precedentemente discussa. Tale specie dendritica, di formula  $[\text{Ru}\{\{\mu\text{-}2,3\text{-dpp}\}\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_3]^{8+}$  (**1**; per 2,3-dpp e bpy, vedi didascalia di Fig. 2) ha il vantaggio, rispetto al più noto complesso  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , di assorbire anche a bassa energia (fino a  $\lambda > 700$  nm), come mostrato in Fig. 4, e quindi di poter utilizzare efficacemente una più ampia porzione di radiazione solare.

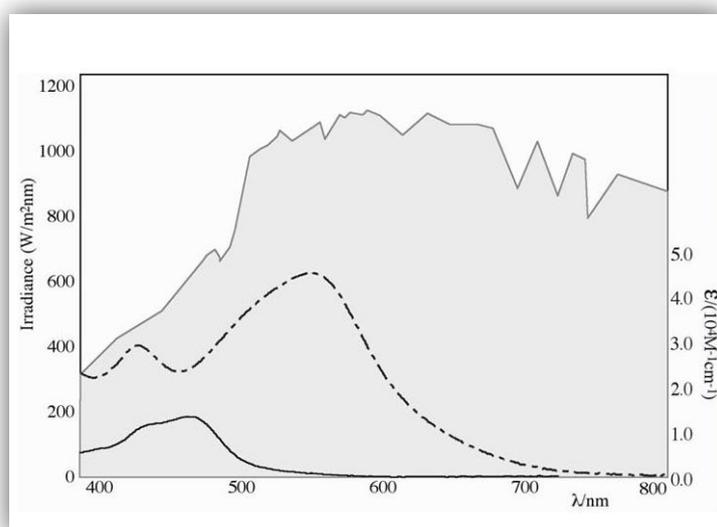


Fig. 4

*Paragone tra gli spettri di assorbimento elettronico di  $[\text{Ru}\{\{\mu\text{-}2,3\text{-dpp}\}\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_3]^{8+}$  (linea tratteggiata) e  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (linea continua). Sullo sfondo, lo spettro solare a livello del mare*

Il complesso **1** è stato accoppiato con catalizzatori quali nanoparticelle di iridio ossido<sup>34</sup> e un poliossometallato contenente un *core* tetrametallico di Ru(IV), con formula  $[\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ , detto Ru4POM (vedi Fig. 5), sintetizzato dal gruppo di ricerca di Marcella Bonchio e Andrea Sartorel a Padova<sup>35</sup>. In particolare, la combinazione di **1** e Ru4POM in un ciclo sacrificale ha permesso di ottenere l'ossidazione fotoindotta dell'acqua a  $\text{O}_2$  con alta efficienza, anche a bassa energia. Specificamente, è stato dimostrato che il 60% dei fotoni assorbiti da **1** sono

efficacemente utilizzati nella produzione di ossigeno molecolare tramite Ru4POM, un risultato ancora non eguagliato in letteratura utilizzando luce a bassa energia ( $\lambda > 500$  nm)<sup>36</sup>.

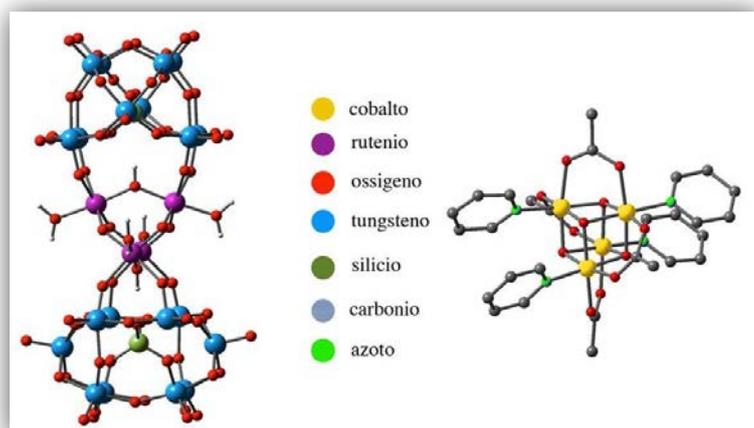


Fig. 5

*Struttura dei catalizzatori molecolari Ru4POM (a sinistra) e  $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{py})_4]$  (py = piridina; struttura a destra) utilizzati nei processi fotoindotti di ossidazione dell'acqua*

Più di recente, il nostro gruppo, ancora in collaborazione con il gruppo di ricerca di Padova ed il gruppo di Franco Scandola a Ferrara, ha esteso lo studio della foto-ossidazione dell'acqua a catalizzatori molecolari costituiti da specie tetrametalliche di Co(II) a struttura particolare (cubani)<sup>37,38</sup>, che ricordano la struttura del sistema naturale (vedi Fig. 5). Ulteriori evoluzioni di tali sistemi tetrametallici sono in corso di studio.

### Conclusioni

La fotosintesi naturale è probabilmente il processo più importante per la vita sulla Terra. Negli ultimi anni lo sviluppo della sintesi chimica e della spettroscopia ultraveloce, i progressi nella comprensione del sistema naturale e lo sviluppo della teoria sul trasferimento elettronico fotoindotto hanno posto le basi per una possibile realizzazione della fotosintesi artificiale. Ciò è ulteriormente evidenziato dai recenti, massicci investimenti nel campo di ricerca in America e in Asia, e dalla diffusione di specifiche conferenze internazionali (vedi ad esempio la ICARP 2014, International Conference on Artificial Photosynthesis, programmata a Novembre 2014 in Giappone<sup>39</sup>). Abbiamo qui riportato alcuni dei contributi del nostro gruppo di ricerca, anche in collaborazione con altri gruppi italiani e stranieri, in questo settore scientifico, centro di un crescente interesse per le possibili, importanti applicazioni tecnologiche.

---

### BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup>V. Balzani, N. Armaroli, *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, Wiley, New York, 2010.
- <sup>2</sup>N. Armaroli, V. Balzani, N. Serpone, *Powering Planet Earth: Energy Solutions for the Future*, Wiley, New York, 2012.
- <sup>3</sup>D. Gust *et al.*, *Faraday Disc.*, 2012, **155**, 9.
- <sup>4</sup>R. Eisenberg, H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 1697.
- <sup>5</sup>D.G. Nocera, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 10001.
- <sup>6</sup>Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, US Department of Energy, Office of Science, Bethesda, Washington D.C., 2005. See complete report at [http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/reports/files/seu\\_rpt.pdf](http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/reports/files/seu_rpt.pdf).
- <sup>7</sup>World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability, Publications of United Nations, New York, 2000.
- <sup>8</sup>M.W. Kanan *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 109.
- <sup>9</sup>G. Ciamician, *Science*, 1912, **36**, 385.
- <sup>10</sup>M. Calvin, *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 369 e riferimenti contenuti.
- <sup>11</sup>A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.
- <sup>12</sup>V. Balzani *et al.*, *Science*, 1975, **189**, 852.
- <sup>13</sup>S.W. Gersten *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4029.
- <sup>14</sup>J. Hawecker *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, 1986, **69**, 1990.
- <sup>15</sup>J.R. Swierk, T.E. Mallouk, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2357.
- <sup>16</sup>L. Alibabaei *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4133.
- <sup>17</sup>S. Campagna *et al.*, *Chimica e Industria*, 2012, **94**(6), 88.
- <sup>18</sup>A. Arrigo *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 818, e riferimenti contenuti.
- <sup>19</sup>S. Campagna *et al.*, in *Electron Transfer in Chemistry*, Vol. 5, V. Balzani (Ed.), VCH-Wiley, Weinheim, 2001, 186.
- <sup>20</sup>V. Balzani *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 26.
- <sup>21</sup>S. Serroni *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, **30**, 367, e riferimenti contenuti.
- <sup>22</sup>S. Serroni *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 1493.
- <sup>23</sup>S. Campagna *et al.*, *Chem. Eur. J.* 1995, **1**, 211.
- <sup>24</sup>S. Serroni *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 1227.
- <sup>25</sup>J. Andersson *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **386**, 336.
- <sup>26</sup>J. Larsen *et al.*, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 2643.
- <sup>27</sup>S. Diring *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6108.
- <sup>28</sup>T. Bura *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 8900.
- <sup>29</sup>P. Bonaccorsi *et al.*, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10550.
- <sup>30</sup>K.N. Ferreira *et al.*, *Science*, 2004, **303**, 1831.
- <sup>31</sup>Y. Umena *et al.*, *Nature*, 2011, **473**, 55.
- <sup>32</sup>B. Kok *et al.*, *Photochem. Photobiol.*, 1970, **11**, 2725.
- <sup>33</sup>F. Puntoriero *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2594.
- <sup>34</sup>G. La Ganga *et al.*, *Dalton Trans.*, 2009, 9997.
- <sup>35</sup>A. Sartorel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5006.
- <sup>36</sup>F. Puntoriero *et al.*, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4725.
- <sup>37</sup>G. La Ganga *et al.*, *Faraday Disc.*, 2012, **155**, 177.
- <sup>38</sup>S. Berardi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11104.
- <sup>39</sup>[www.artificial-photosynthesis.net/icarp2014](http://www.artificial-photosynthesis.net/icarp2014)