

# LA STRUTTURISTICA CHIMICA A TRIESTE DA RIPAMONTI AD OGGI.

**Lucio Randaccio**

*Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Trieste, Via Giorgieri,1- 34127 Trieste*

## **Introduzione**

E' un grande piacere per me riassumere brevemente la storia e l'attività del laboratorio di Strutturistica Chimica, che è stato creato verso la metà degli anni sessanta da Alberto Ripamonti a Trieste, la sua prima sede di professore ordinario. Non potrà non essere un breve "amarcord" di un trentennio, ma io spero che sia soprattutto una testimonianza delle qualità umane e scientifiche di Alberto e dei risultati che da queste sono scaturiti. A Trieste Alberto è rimasto per circa cinque anni, che furono sufficienti per creare un laboratorio, che ha svolto, sia pure con qualche difficoltà nella fase immediatamente successiva alla partenza di Alberto da Trieste, un'intensa attività di ricerca, sviluppando diverse collaborazioni in Italia e all'estero, ha preparato giovani cristallografi, alcuni oggi professori universitari ordinari e associati.

## **La Strutturistica a Trieste**

Lo sviluppo nel tempo della Strutturistica a Trieste è schematicamente descritto nel diagramma di Figura 1, dove sono riportati i ricercatori in *pianta stabile*, le tematiche di ricerca e le collaborazioni, che si sono avvicendate dagli anni sessanta ad oggi. Nei quadrati in grassetto confluiscono coloro che hanno dato il contributo maggiore allo sviluppo di quella tematica e dell'eventuale collaborazione con altri laboratori. In questo diagramma il tempo scorre dall'alto verso il basso ed è scandito dalla data di nascita (per decenni) dei ricercatori, che mi perdoneranno questa indiscrezione. A destra e a sinistra sono riportati i titoli delle ricerche svolte con una certa continuità e gli eventuali collaboratori di altre università italiane e straniere. Per indicare i ricercatori della Strutturistica di Trieste che hanno dato il maggior contributo a una data tematica di ricerca sono state utilizzate delle frecce a tratteggio. I nomi dei ricercatori *locali* sono riportati nei cerchi più grandi e sono ancora tutti sulla breccia, tranne Nevenka Bresciani che è andata in pensione anticipata. Ciò ha permesso di chiamare a Trieste Gilberto Vlaic che ha arricchito il laboratorio di una nuova tecnica di indagine strutturale, l'EXAFS. Gilberto è attualmente responsabile della costruzione di una beam-line EXAFS ad Elettra, che diventerà operativa il prossimo anno.

Coloro che hanno iniziato a Trieste per *migrare* altrove sono indicati nei cerchi più piccoli, come Federico Giordano, poi passato a Napoli con Alberto nel 1969; come Sergio Bruckner, laureato e

borsista a Trieste e poi trasferitosi a Milano con Giuseppe Allegra (successore di Ripamonti a Trieste per un triennio) e oggi ordinario a Udine; come Beppe Bruno, che dopo il battesimo biennale con la cristallografia a Trieste è ritornato a Messina, dove dopo aver collaborato con Marisa Bombieri, è oggi professore ordinario di Strutturistica Chimica.

A proposito di questo grafico, mi si permetta una divagazione. Se riuniamo i centri dei cerchi grandi (escluso quello interno), la figura risultante è un rombo con il vertice superiore in Ripamonti e quello inferiore in Geremia. Se si guarda ai decenni di nascita e si assume che una *generazione* accademica si produce circa ogni dieci anni, in questo rombo ideale sono rappresentate quattro generazioni accademiche. Questa ristretta realtà riflette l'andamento più generale della nostra Università: la piramide (o se vogliamo il triangolo) con il vertice verso l'alto si è, nei decenni, trasformato in un triangolo con il vertice verso il basso. I triangoli generano il rombo rappresentato nella Figura 1, mettendo in comune la base, che rappresenta la generazione accademica nata dagli anni quaranta. Questa generazione è il *tappo* che sta bloccando involontariamente, insieme ad altri fattori, l'accesso di forze nuove all'Università italiana.

### **Polimeri-inorganici**

Dal punto di vista scientifico, parlare di Ripamonti a Trieste vuol dire parlare di "polimeri inorganici". Venendo a Trieste, Alberto decise di iniziare un nuovo tipo di ricerche, abbastanza lontane da quelle che aveva svolto in precedenza nel gruppo di Alfonso Maria Liquori a Roma, Napoli e Bari. Mi sia consentito, come allievo indiretto di A. M. Liquori di ricordarlo qui con affetto e con profonda commozione per la sua scomparsa, avvenuta proprio mentre scrivo questa nota: una personalità scientifica eccezionale, ma che non ebbe la possibilità (e forse la volontà) di esplicitarsi fino in fondo e ciò ha rappresentato una grave perdita per la chimica italiana.

Lo studio di polimeri inorganici, come gli alchilfosfinati,<sup>1</sup> alchilmonotiofosfinati<sup>2</sup> e alchilditiofosfinati<sup>3</sup> di zinco(II) e cobalto(II) era un'area di ricerca allora emergente, sia per quanto riguarda la sintesi che gli aspetti strutturali e le proprietà. Con l'aiuto di un folto gruppo di giovani collaboratori, alcuni dei quali provenienti da Napoli (Vincenzo Giancotti, che oggi è un biochimico delle proteine, Federico Giordano e il sottoscritto) attrezzò un laboratorio di sintesi inorganiche, accanto a quello di cristallografia, ben dotato di camere Weissenberg, a precessione e Debye.<sup>1</sup> I faticosissimi tentativi di Giancotti, altro *emigrante* napoletano, per ottenere cristalli singoli si protrassero a lungo, ma alla fine furono coronati da successo. Benché di non eccelsa qualità, i cristalli permisero una raccolta fotografica dei dati di diffrazione. Mi piace a questo proposito ricordare quando, soprattutto agli inizi, Alberto, guardando un fotogramma per la centratura di un cristallo, sentenziava a ragione: "2° in alto" e noi stupivamo non sapendo come faceva.

L'interpretazione della mappa Fourier, faticosamente calcolata dai dati raccolti, richiese un lungo periodo di tentativi a vuoto, ma che aiutarono noi *giovani di allora* a capire più a fondo il significato di una determinazione strutturale: calcolo dei fattori di struttura, mappe Patterson e Fourier (tracciate a mano), metodi diretti con le disequazioni di Harker-Kasper valutate a tavolino, funzione di minimo; costruzione di modelli spaziali con gli scovolini per pipe. Tutto era rallentato dall'allora scarsa (rispetto a oggi) disponibilità di risorse di computing e di registrazione dei dati: lettura e riletture di "macchiette" di un gran numero di lastre fotografiche, disponibilità di uno dei primi IBM1620, che per stampare le mappe Fourier aveva a disposizione solo i numeri da zero a nove e usava I, J, K, ecc. per dieci, undici e dodici, J0 per cento e J00 per mille, e così via. Eppure allora ci consideravamo fortunati nel non usare più le strisce di Beevers e la calcolatrice Tetraktis. Dopo tanti tentativi infruttuosi di Federico Giordano e miei, Alberto ebbe l'illuminazione. Ricordo in modo chiaro come, allargando e stringendo pollice e indice, ci indicava i possibili vettori zinco-zinco sulla mappa Patterson, tracciata a mano. Finalmente la struttura del fosfinato di zinco fu risolta: una lunga catena di ioni  $Zn^{2+}$ , chelati alternativamente da un singolo e da un triplo ponte di ioni alchilfosfinato (Figura 2a). I monotiofosfati avevano simili strutture polimeriche, mentre i ditiofosfinati resistettero a lungo ai tentativi di Mario Calligaris prima di rivelare la loro struttura dimerica (Figura 2b). Forse vale la pena di ricordare che a quei tempi avevamo orario "spezzato". Alberto aveva preso l'abitudine di venire spesso verso l'ora di pranzo e quella di cena nei laboratori dove lavoravamo noi, tutti sposi novelli. Con un sorriso sornione ci chiedeva: "Qualche novità?" e più di una volta, ognuno di noi sfidò l'ira casalinga per il grave ritardo.

### **A colloquio con Natta**

A proposito dei polimeri inorganici, vorrei ricordare un episodio che oggi mi appare illuminante circa la mentalità di approccio alla ricerca dominante allora, ma che in anni più recenti ha portato ad alcuni inconvenienti. Non ricordo esattamente l'anno, forse il 1968. Alberto comunicò a noi giovani che saremmo dovuti andare a Milano per illustrare a Natta le ricerche sui nostri polimeri. Quando entrammo emozionati nel grande studio di Natta, lo trovammo seduto dietro una scrivania imponente, lui minuto, già segnato dalla terribile malattia. Ci fece accomodare dalla parte opposta della scrivania e dopo alcuni stringati convenevoli e una breve introduzione, Ripamonti mi disse di illustrare al professor Natta che cosa stessimo facendo. Con lo zelo del neofita mi lanciai nella descrizione della struttura dei fosfinati: tripli ponti, singoli ponti, catene di ioni tetraedrici e gabbie. Alla fine della mia concione, Natta mi chiese «A che cosa servono?». Rimasi gelato: non mi ero mai posto questa domanda. Intervenne Alberto e la cosa si concluse poco dopo con un invito a noi

giovani ad andare a visitare *l'Istituto di Natta*. Intuimmo che i Professori dovevano parlare di questioni accademiche!

## **La vitamina B<sub>12</sub>**

Quando Alberto decise di trasferirsi a Napoli, chiamò Calligaris, Nardin e il sottoscritto e ci disse, con la sua consueta ironica bonomia, che sarebbe stato opportuno lavorare sulla struttura di alcuni composti del cobalto con basi di Schiff tipo salen. Questi composti erano studiati a Trieste da Giacomo Costa e dal suo gruppo con il cobalto nello stato di ossidazione +2, come trasportatori di diossigeno, e i derivati organometallici di Co(III), come efficaci catalizzatori da una parte e modelli della vitamina B<sub>12</sub> dall'altra. Di qui Costa sviluppò i cosiddetti *Costa models*. Il nostro contributo cristallografico iniziale si concentrò successivamente sulle cobalossime con un ampio e dettagliato studio strutturale e in soluzione (in collaborazione con Luigi Marzilli, dell'Università di Emory, Atlanta). Questa ricerca in seguito e ancor oggi ci ha dato diverse soddisfazioni, soprattutto come modelli semplici della vitamina B<sub>12</sub>.<sup>4</sup> Oggi ci interessiamo delle più complesse cobalammine e, speriamo, delle proteine B<sub>12</sub>.

In sostanza non era difficile capire che la proposta di Alberto mirava da una parte a facilitarci la vita accademica, quando egli fosse andato via, e dall'altra a permetterci di affrontare da una posizione di forza (quella che allora avevano i cristallografi nei confronti dei sintetici) l'entrata in un nuovo campo di ricerca, allora di punta nella chimica inorganica. Ad onor del vero, devo riconoscere a Costa una grande apertura nel lasciarci liberi di lavorare e di cedere alla nostra resistenza di pubblicare il nostro lavoro (cristallografico) senza la firma sua e/o dei suoi collaboratori. Vennero così pubblicate la prima determinazione strutturale da cristallo singolo e *unico(!)* di un addotto ossigenato<sup>5</sup> derivato dal Cosalen, (DMF(salen)CoO<sub>2</sub>Co(salen)DMF, DMF = dimetilformammide) (Figura 3a) e la prima struttura di un complesso metallorganico pentacoordinato di cobalto con una base di Schiff tetradentata<sup>6</sup> (Figura 3b). Caso singolare e unico della mia esperienza, il primo dei due lavori citati è stato prima rifiutato dall'editor e successivamente accettato, sentita la sollecitata opinione di Fred Basolo, che, in visita in Italia in quei giorni, era venuto a conoscenza del rigetto del manoscritto.

## **Gli sviluppi della strutturistica a Trieste**

Non posso né voglio ovviamente andare oltre lo schema di Figura 1, per illustrare gli sviluppi dell'attività di ricerca della Strutturistica Chimica a Trieste. Desidero solo ricordare che in tutti questi anni questa attività ci ha permesso di collaborare con alcuni tra i più noti chimici inorganici e bioinorganici italiani e stranieri. In particolare, tra questi ultimi, abbiamo "portato" in Italia il già

citato Luigi Marzilli, Andy Woicicki e Bernhard Lippert. Le ricerche, inizialmente di cristallografia inorganica, ma con parentesi sintetiche come nel caso delle zeoliti e più recentemente delle cobalammine, si sono man mano spostate verso la bioinorganica ed oggi si vanno sempre più orientando verso la struttura di metalloproteine e proteine miniaturizzate. E qui ci siamo di nuovo ritrovati con Alberto, che dopo i tanti temi affrontati, si dedica oggi anche alla struttura di proteine. Come tutti i cristallografi, dalle registrazioni fotografiche (abbiamo ancora una camera Weissenberg ed una camera a precessione che ci lasciò in dote Alberto quando si trasferì a Napoli) siamo di volta in volta passati ai diffrattometri Siemens AED della Siemens e CAD4 della Enraf-Nonius, che quest'anno abbiamo definitivamente mandato in pensione dopo diciotto di intensa produzione di dati, sostituito da un *area detector* DIP2001 e all'utilizzo della luce di sincrotrone di Elettra.

## Conclusione

Altri in questa celebrazione hanno già ampiamente ricordato le doti umane di Alberto. Io voglio solo aggiungere, senza timore di cadere nel panegirico, che la storia della Strutturistica Chimica a Trieste sta a dimostrare che Alberto è stato maestro, non solo scientifico, ma di convivenza civile e di rispetto reciproco tra colleghi, soprattutto nei momenti in cui interessi contrastanti avrebbero potuto minare la stabilità del gruppo. Né mi pare di apparire enfatico nell'affermare che se Alberto non fosse *passato* a Trieste non ci sarebbe stato un gruppo di Strutturistica Chimica a Trieste. Se poi quanto Alberto ha seminato di buono a Trieste abbia dato buoni o cattivi frutti non sta a me dirlo.

## Riferimenti bibliografici

1. F. Giordano, L. Randaccio, A. Ripamonti, *Chem. Comm.*, **1967**, 19.
2. S. Brückner, M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, A. Ripamonti, *Chem. Comm.*, **1969**, 474; M. Calligaris, A. Ciana, S. Meriani, G. Nardin, L. Randaccio, A. Ripamonti, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 3386.
3. M. Calligaris, G. Nardin, A. Ripamonti, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1968**, 1014; *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 714.
4. L. Randaccio, *Comm. Inorg. Chem.*, **1999**, 21, 327.
5. M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Chem. Comm.*, **1969**, 763; M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, A. Ripamonti, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 106.
6. S. Bruckner, M. Calligaris, G. Nardin e L. Randaccio, *Inorg. Chim. Acta*, **1969**, 3, 308.

# STRUTTURISTICA A TRIESTE

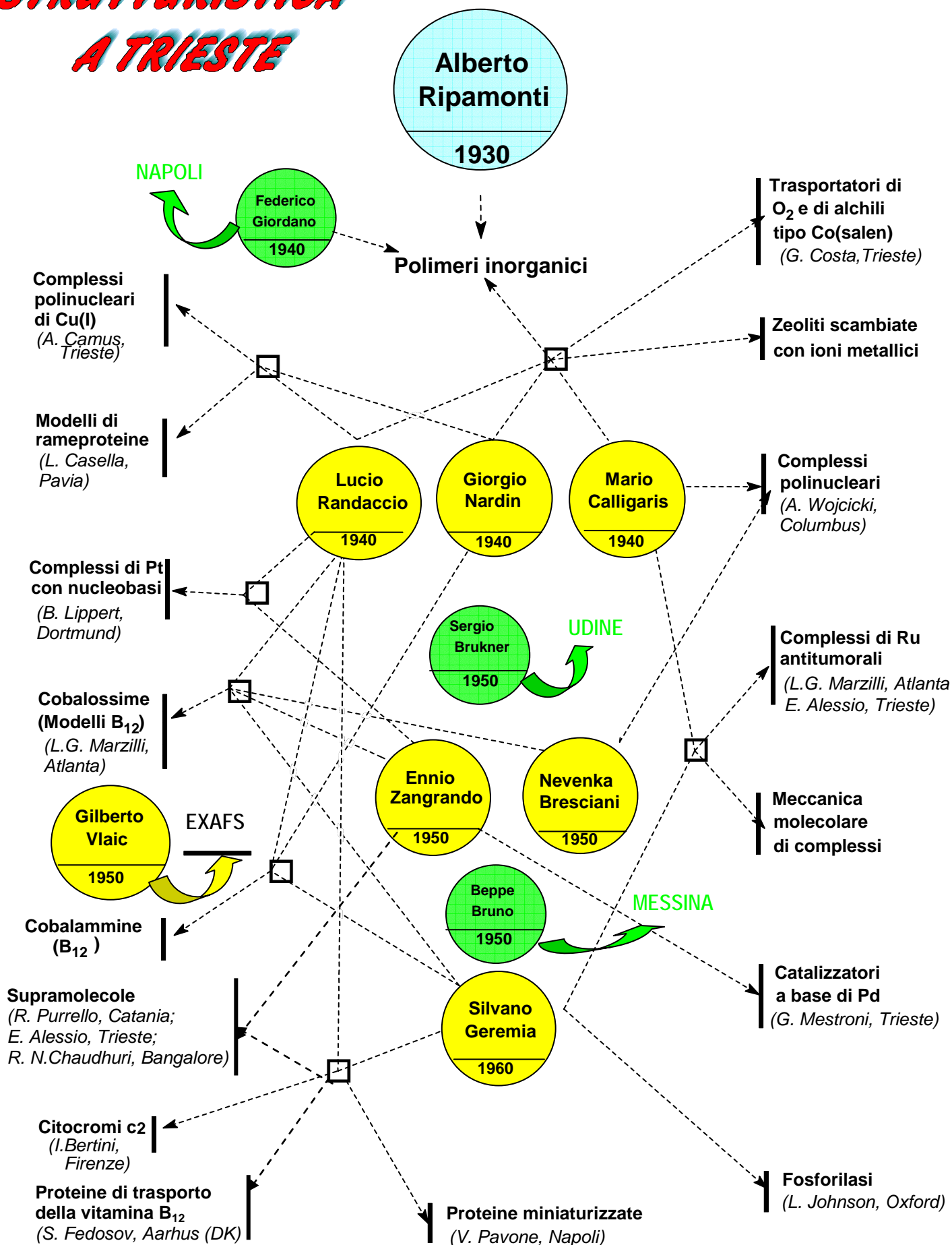


Figura 1. Ricercatori e tematiche di ricerca di Strutturistica Chimica.

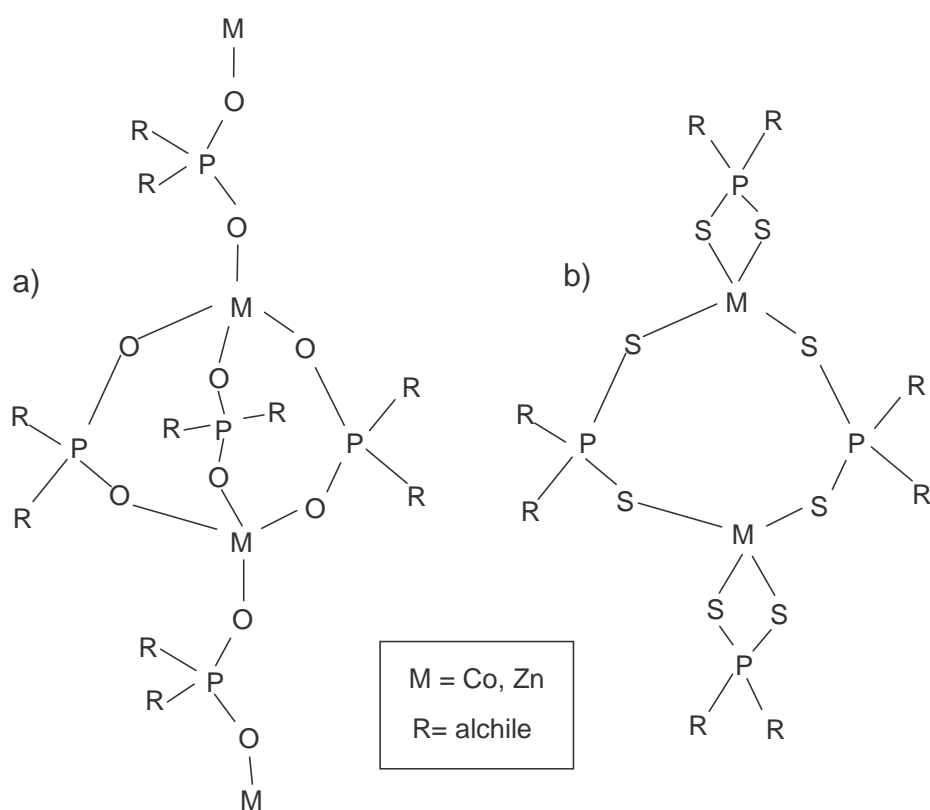


Figure 2. Struttura degli alchilfosfinati (a) e alchiltiofosfinati (b)

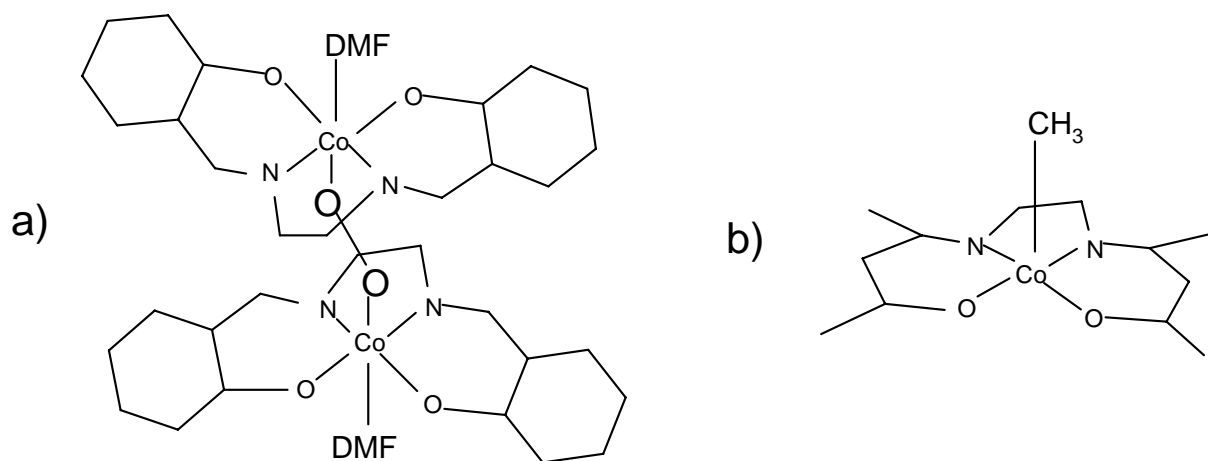


Figura 3. Schema della struttura del primo addotto ossigenato del Co(salen) e O<sub>2</sub> nel rapporto 2:1 (a) e primo complesso organometallico pentacoordinato di Co(acacen) (b).