

IN MEMORIA DI DUE GIGANTI DEL CARBONIO

Francesco Neve

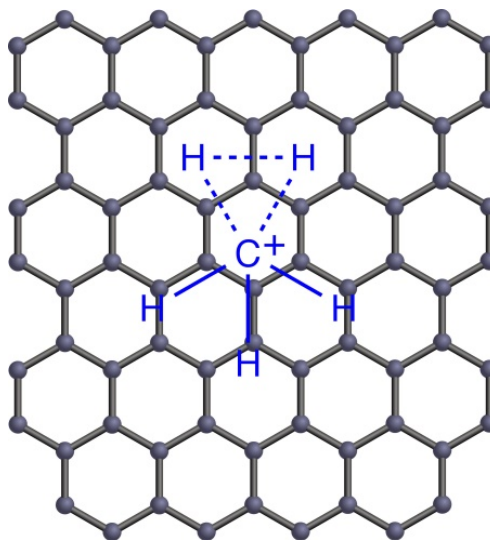
Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche

Università della Calabria

f.neve@unical.it

Questa nota intende essere un omaggio a due grandi scienziati americani scomparsi in questo inizio di anno. George A. Olah e Mildred S. Dresselhaus lasciano un'eredità molto importante nei campi della chimica organica e della fisica dello stato solido. A entrambi va tributata la nostra riconoscenza per il loro ruolo nel progresso della scienza e per l'impegno civile dimostrato.

La lettura dei giornali di questi ultimi giorni d'inverno ci ha fatto improvvisamente (e forse incongruamente) tornare alla mente la famosa sit-com inglese degli anni Settanta *George & Mildred* [1]. Il motivo è la recentissima scomparsa in successione di due protagonisti della scienza, il premio Nobel per la chimica George A. Olah (1927-2017) [2], e la "regina del carbonio" Mildred S. Dresselhaus (1930-2017) [3]. Curiosamente, questi due giganti della ricerca - l'uno chimico, l'altra fisico-ingegnere-scienziata dei materiali - avevano molte cose in comune a cominciare dall'elemento, il carbonio, che hanno studiato per tutta la loro lunga e fortunata carriera, sebbene per ragioni e da punti di vista enormemente diversi. Il primo infatti è noto soprattutto per lo studio dei carbocationi (gli ioni positivi dei composti del carbonio, sia nella forma classica - come Ph_3C^+ - che nella cosiddetta forma nonclassica - come CH_5^+), mentre la seconda ha spaziato dai primi fondamentali studi sulla grafite a quelli più recenti e altrettanto importanti su fullereni, nanotubi di carbonio e grafeni.



L'ungherese George A. Olah (nato György Olah da genitori ebrei), già direttore del Dipartimento di Chimica Organica dell'Istituto di Ricerca dell'Accademia delle Scienze di Budapest a soli 27 anni, era emigrato con la famiglia in seguito alla rivolta antisovietica del '56. Stabilitosi inizialmente in Canada (dove lavorò come ricercatore per la Dow Chemical Co.), nel 1964 emigrò



negli Stati Uniti dove tornò a lavorare in ambito accademico prima alla Western Reserve University di Cleveland, Ohio, e dal 1977 alla University of Southern California di Los Angeles, dove fondò il Loker Hydrocarbon Research Institute [4] e dove era tuttora Distinguished Professor di Chimica.

Il premio Nobel per la Chimica è stato attribuito a Olah nel 1994 per le sue ricerche pionieristiche dei primi anni Sessanta sui cosiddetti *superacidi*, acidi di straordinaria forza che sono in grado di stabilizzare in soluzione anche i carbocationi più reattivi. Il più noto dei superacidi (i.e. acidi protici più forti di H_2SO_4 100% secondo la definizione proposta da R.J. Gillespie) è ottenuto dalla combinazione tra un forte acido di Lewis come SbF_5 e un forte acido di Brønsted come l'acido fluorosolforico HSO_3F . Il sistema coniugato $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$

Pagine di storia

è diventato noto come Magic Acid® fin dalla primissima (e casuale) osservazione della sua capacità di stabilizzare i carbocationi ottenuti da idrocarburi saturi. Lo stesso Olah nella sua prolusione alla cerimonia di consegna del premio Nobel ha ricordato il motivo sia del termine

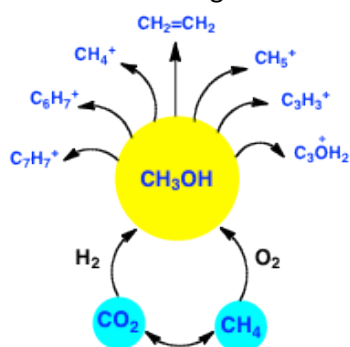


“magico” che della natura commerciale della denominazione [5].

Uno dei temi di studio più recenti di Olah è stato quello della conversione di metano (o, meglio ancora, biossido di carbonio) a metanolo, nella prospettiva di conseguire un doppio risultato [6]. Da un lato ottenere la riduzione della quantità di pericolosi gas serra come CH₄ e CO₂, dall'altro

quello di promuovere l'uso del metanolo come combustibile, come riserva di energia o come materia prima per altre sostanze chimiche. Di recente è stata ottenuta la conversione catalitica in fase omogenea di CO₂ (compresa quella di provenienza atmosferica) a metanolo mediante un catalizzatore a base di Ru [7].

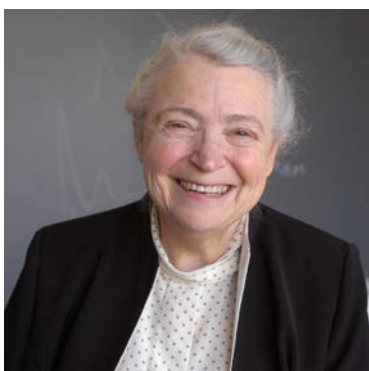
L'approccio a quella che lo stesso Olah amava definire “l'economia del metanolo”, in tempi molto recenti ha generato un singolare sottoprodotto. L'osservazione che metano e metanolo



sono tra le specie più abbondanti nella materia molecolare extraterrestre studiata dagli astrofisici ha spinto Olah a cercare di dimostrare che il metanolo extraterrestre (più facilmente che il metano) può essere convertito in idrocarburi superiori (come l'etilene) e carbocationi come quelli osservati nell'atmosfera di Titano dalla sonda Cassini-Huygens [8]. Come corollario di questo sforzo a cui Olah ha dedicato i suoi ultimi anni di attività, l'ipotesi ultima è quella che il metanolo (sia terrestre, ottenuto per reazione di CO₂ e H₂ primordiali, che di provenienza extraterrestre) e i suoi prodotti di trasformazione possano aver

avuto un ruolo primario (anche se non necessariamente esclusivo) nell'evoluzione biologica delle cellule che ha infine portato alla comparsa della vita sulla Terra [9].

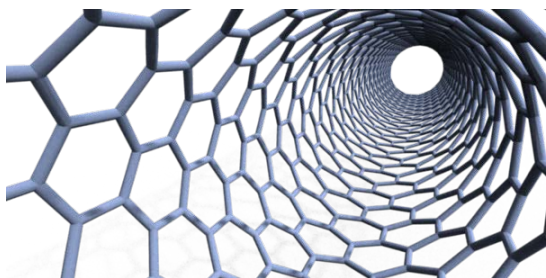
Se George Olah era membro onorario di numerose accademie e società scientifiche, incluse le italiane Accademia Nazionale dei Lincei e Società Chimica Italiana, a Mildred Dresselhaus non mancavano certo onorificenze e titoli accademici. Medaglia Nazionale per la Scienza (1990) in



Ingegneria (prima donna a riceverla), Medaglia Oersted (2008), Premio Vannevar Bush (2009), Premio Kavli per le Nanoscienze (2012), Premio Enrico Fermi (2012), Medaglia Presidenziale della Libertà (2014), Medaglia d'onore IEEE (2015), oltre a dozzine di dottorati onorari, Mildred Dresselhaus era uno dei 12 professori di Istituto del MIT (prima donna a diventarlo) dove era arrivata nel lontano 1960. All'epoca una delle due sole donne su circa 1.000 ricercatori del Lincoln Laboratory, nel 1968 sarebbe poi diventata professore ordinario a tempo indeterminato (prima donna del MIT a diventarlo) di ingegneria elettrica e successivamente di fisica.

Mildred S. Dresselhaus (dove S. sta per Spiewak, il suo cognome da nubile) era nata e cresciuta a New York da genitori ebrei polacchi immigrati dall'Europa. Solo una determinazione feroce, capacità eccezionali e un pizzico di fortuna le avevano permesso di conseguire un'eccellente istruzione inizialmente indirizzata alla professione di insegnante. Convinta a studiare fisica da un futuro premio Nobel, finì per conseguire il PhD in fisica a Chicago dove studiò, tra gli altri, con Enrico Fermi e dove conobbe il fisico e futuro marito Gene Dresselhaus.

Fin dal suo arrivo al MIT, Dresselhaus ha dedicato gran parte della sua carriera a studiare il carbonio inorganico, un campo che lei stessa riconobbe come inesplorato e quindi particolarmente attraente per una giovane scienziata. Il primo importante risultato, e cioè la spiegazione della struttura elettronica della grafite e della sua superficie di Fermi [10], la portò ad esplorare i prodotti di intercalazione della grafite aprendo la strada alla fisica dei materiali a bassa dimensionalità. Successivamente cominciò a studiare (spesso in collaborazione con il marito) le fibre di carbonio [11] - senza le quali l'esplorazione spaziale non avrebbe avuto un seguito così fortunato - e il carbonio liquido. Da qui fu naturale il passaggio allo studio delle nuove forme di carbonio (fullereni e nanotubi di carbonio) che si andavano scoprendo,



addirittura anticipando la struttura elettronica dei nanotubi di carbonio prima ancora che fossero stati preparati [12].

I suoi studi (e le sue collaborazioni) sugli effetti del confinamento quantistico nei semimetalli e più in generale nei conduttori a bassa dimensionalità hanno aperto nuovi scenari di studio nel campo dei materiali elettronici.

Famosi sono i suoi studi su grafene e nanografene, ma anche su calcogenuri bidimensionali di metalli di transizione, e quelli molto recenti sul fosforene. Di una vita spesa nella ricerca oggi rimane un lascito di più di 1.700 articoli scientifici, svariati libri e diverse spiegazioni di fenomeni che da lei prendono il nome.

Oltre che per la sua indubbia qualità di scienziata, Mildred (Millie) Dresselhaus era sempre più nota in tutti gli Stati Uniti per essere una paladina del ruolo delle donne nella scienza e nella tecnologia. Fin dal 1971 (in piena epoca di femminismo radicale) aveva organizzato il primo Women's Forum del MIT per promuovere questo ruolo nel campo della fisica e dell'ingegneria, un campo tradizionalmente maschile. A tanti anni di distanza la situazione è certamente molto cambiata, ma molto ancora deve essere fatto se, circa due settimane prima della sua scomparsa, la General Electric ha messo in onda su un canale YouTube [13] un breve video di 1 minuto dal titolo "Cosa accadrebbe se Millie Dresselhaus, una donna scienziata, diventasse una celebrità?" in cui si immagina un futuro in cui le bambine ricevono il suo nome alla nascita, si vestono come lei, giocano con Millie Dolls, fanno a gara per farsi un selfie con lei (la vera Millie). Ora che la "regina" è scomparsa qualcun'altra dovrà raccogliere il testimone dell'emancipazione delle donne nella scienza. Candidate cercasi.

BIBLIOGRAFIA

¹https://www.comedy.co.uk/tv/george_and_mildred/

²<https://www.nytimes.com/2017/03/12/science/george-olah-dead-nobel-prize-in-chemistry.html>

³<https://www.bostonglobe.com/metro/2017/02/23/mildred-dresselhaus-mit-physicist-and-presidential-medal-freedom-recipient-dies/FdXiYtUFk6wpgix4n2nz1L/story.html>

⁴<http://loker.usc.edu/>

⁵http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1994/olah-lecture.html

⁶G.A. Olah, *A Life Of Magic Chemistry: Autobiographical Reflections of a Nobel Prize Winner*, Wiley-Interscience, 2000.

⁷J. Kothandaraman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 778.

⁸https://www.nasa.gov/mission_pages/cassini/timeline/index.html

⁹G.A. Olah *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 566.

¹⁰M.S. Dresselhaus, J.G. Mavroides, *IBM Journal of Research and Development*, 1964, **8**(3), 262;
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=5392236&isnumber=5392225>

¹¹M.S. Dresselhaus *et al.*, *Graphite Fibers and Filaments*, Springer, 1988.

¹²R. Saito *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 1804.

¹³https://www.youtube.com/watch?v=sQ6_fOX7ITQ