

ANNO XCVI N° 4 - LUGLIO/AGOSTO 2014



la **Chimica e l'Industria**

 **Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana**

LUX TERRAE

L'IMPORTANZA DELLA FOTOCHIMICA NEI PROCESSI BIOLOGICI FONDAMENTALI



EDITO DA
CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI

COGENERAZIONE, UNA SCELTA CONSAPEVOLE



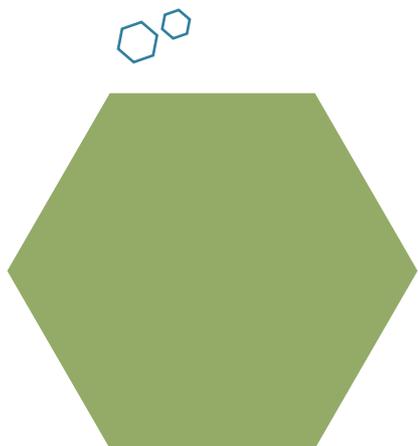
VANTAGGI ENERGETICI, ECONOMICI E AMBIENTALI



una divisione di
IMPIANTI

carona
WADE

www.intergen.it intergen@intergen.it



LA SPERIMENTAZIONE ALTERNATIVA A QUELLA SUGLI ANIMALI, ANCORA UNA GRANDE SFIDA PER LA RICERCA

C'è, attualmente, un po' di contraddizione circa i successi del Reach nel diminuire la sperimentazione sugli animali. È principio base della regolamentazione Reach che le prove di tossicità sugli animali debbano essere realizzate solo come ultima risorsa, che occorra trovare metodi alternativi e che sia consentito non fare prove quando si dimostra che non ci sia nessun impatto di una sostanza sugli esseri umani e sull'ambiente. Innanzitutto per diminuire il numero di sperimentazioni per il Reach vale il principio di condivisione dei dati sulle proprietà di tossicità realizzate con sperimentazione sugli animali vertebrati quali, pesci, conigli o ratti. Inoltre le aziende possono utilizzare studi precedentemente realizzati sugli animali, prima dell'entrata in vigore del regolamento Reach.

Tuttavia quello che interessa a noi chimici sono i metodi alternativi che il Reach sta cercando da anni di pubblicizzare, sviluppare e spingere ad usare. I metodi alternativi sono quelli *in silico* (Read Across, QSAR ed il Peso dell'Evidenza) ed *in vitro*.

Il Read Across è un approccio che permette di poter prevedere le proprietà delle sostanze confrontandole con una sostanza le cui proprietà chimico-fisiche, tossicologiche ed ecotossicologiche sono simili ed i cui dati di sperimentazione sono già disponibili.

Il metodo QSAR (relazioni quantitative struttura-attività) ha la finalità di prevedere le proprietà biologiche e tossicologiche di una sostanza attraverso l'impiego di banche dati e modelli teorici.

Il metodo basato sul "Peso dell'Evidenza" ha l'obiettivo di indicare le proprietà di una sostanza sulla base della disponibilità di dati sufficienti che derivano da varie fonti di



informazione che consentono di prevedere se una sostanza possiede una particolare proprietà di pericolosità.

I metodi *in vitro* sono quelli che usano cellule, organi e tessuti.

Il secondo rapporto della Commissione Europea sull'uso di metodi alternativi nell'ambito dell'applicazione del Reach ha evidenziato un certo successo sulla diminuzione delle prove su animali. Infatti è aumentato il numero di tecniche alternative alla sperimentazione animale, sono state realizzate molte prove *in vitro* ed *in silico* per l'irritazione e la sensibilità della pelle e l'irritazione degli occhi. Nei dossier presentati nel 2013 sono state allegate 1.410 sperimentazioni *in vitro* (contro le 442 nelle registrazioni del 2011), di cui il 20% essenzialmente per irritazione alla pelle e agli occhi.

Al 10 ottobre 2013, a partire dal 2009, sono stati presentati 7.939 nuovi studi di tossicità,

di cui 3.052 usando prove *in vitro* e *in silico* e 4.887 prove su animali. Le prove su animali effettuate nei dossier presentati nel 2013 sono essenzialmente quelle su cancerogenicità, mutagenicità, tossicità orale ripetuta, tossicità per la riproduzione, tossicità sulla pelle su prove ripetute, tossicità sui pesci ripetute a lungo termine e bioaccumulo su sedimenti.

Nel 2013 le prove di Read Across sono state effettuate per il 60% per irritazione sulla pelle e per il 15% per irritazione agli occhi. Le prove *in vitro* sono state condotte per irritazione degli occhi e della pelle e sensibilizzazione della pelle. Le prove utilizzando il Peso di Evidenza e le prove QSAR sono state utilizzate in misura minore e queste ultime sono state impiegate essenzialmente per il bioaccumulo ed in minore misura per la tossicità sui pesci a basso e lungo termine e per la sensibilizzazione della pelle.

Comunque, nonostante questi dati positivi, viene rivolta un'accusa all'ECHA, ente che ha la responsabilità dell'applicazione del Reach, per non avere abbastanza spinto le industrie europee ad utilizzare e mettere a punto prove alternative alla sperimentazione sugli animali, perché è previsto che per la presentazione dei dossier entro il 2018 sarà necessario utilizzare almeno 50 milioni di animali e non si intravedono, per adesso, alternative.

ART. DIREZIONE WWW.PRECISIONFLUID.IT - 2013/P/F/03

**Per noi la qualità
è da sempre
il migliore
degli investimenti.**



SERIE ST100

MISURATORI MASSICI TERMICI IN LINEA E AD INSERZIONE

- Inserzione ed estrazione con linee in esercizio
- Temperature da -73° a + 454°C
- Perdite di carico trascurabili
- Nessuna parte in movimento
- Idonei per gas sporchi e umidi
- Programmazione da tastiera o USB
- Un'uscita ad impulsi per totalizzazione e tre analogiche 4-20 mA per portata e temperatura
- Certificazioni ATEX antideflagrante, RTN, GOST-R, FM, FMc, IECEx, NEPSI, SIL, CPA, Inmetro
- Protocolli HART, FIELDBUS, PROFIBUS e MODBUS.

LIVELLO - PORTATA - PRESSIONE - TEMPERATURA
Leader di mercato nella vendita in esclusiva
di strumentazione di misura per il controllo dei fluidi.

Precision Fluid Controls s.r.l. - Via G. Watt 37 - 20143 Milano
t +39 02 8915 9270 - www.precisionfluid.it

Qualità in evoluzione.



SOMMARIO



1. EDITORIALE

LA SPERIMENTAZIONE ALTERNATIVA A QUELLA SUGLI ANIMALI, ANCORA UNA GRANDE SFIDA PER LA RICERCA
Ferruccio Trifirò

4. CHIMICA &...

ENERGIA
LO SHALE GAS PER L'ITALIA È UN PROBLEMA GEOPOLITICO, NON TECNICO
Ferruccio Trifirò

5. CHIMICA &...

ARMI CHIMICHE
SCENARI NAZIONALI ED INTERNAZIONALI PER LA DISTRUZIONE DELLE ARMI CHIMICHE IN ITALIA
Alberto Breccia Fratadocchi

8.

CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE
WINTER MODELLING. WORKSHOP DI CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE
Alfonso Pedone

11.

DINAMICA AB-INITIO NELLO STATO ECCITATO PER SIMULARE IL TRASFERIMENTO DI PROTONI NELLA GREEN FLUORESCENT PROTEIN
Greta Donati - Alessio Petrone - Nadia Rega

15.

IL RUOLO DELLA CHIMICA TEORICA NELLA FOTOFISICA E NELLA FOTOCHEMIA
Angelo Giussani - Francesco Aquilante
Marco Garavelli

20.

ATTIVAZIONE DI H₂ IN ENZIMI Cu/Mo-DIPENDENTI: UNO STUDIO TEORICO
Claudio Greco - Maurizio Bruschi
Giorgio Moro - Ugo Cosentino

24.

FOTOCHEMIA
UN APPROCCIO SUPRAMOLECOLARE ALLA FOTOSINTESI ARTIFICIALE
Francesco Nastasi - Fausto Puntoriero
Giuseppina La Ganga
Marie-Pierre Santoni - Scolastica Serroni
Maurilio Galletta - Sebastiano Campagna

30.

THE JOURNEY OF THE PHOTON: PHOTO-PHYSICS AND FLUORESCENCE INSTRUMENTATION
John R. Gilchrist

42.

UN MOTO CONFORMAZIONALE ULTRARAPIDO
Guglielmo Lanzani

45.

INDUSTRIA
HOMOGENEOUS RUTHENIUM CATALYSTS FOR THE TRANSFORMATION OF PERFLUORINATED BUILDING BLOCKS
Dario Lazzari - Maria Cristina Cassani
Maurizio Bertola - Roberto Rossato

51.

RICERCA
EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL ACHIEVEMENTS ON THE IMMOBILIZATION OF HIGH-LEVEL NUCLEAR WASTES
Elisa Gambuzzi - Alfonso Pedone

53.

MULTIVALENT GLYCOLALIXARENES
Marta Giuliani - Francesco Sansone
Alessandro Casnati

55.

GOLD AND SILVER NANOPARTICLES IN POLYMERIC NANOCARRIERS: APPLICATIONS IN DRUG DELIVERY
Erica Locatelli - Mauro Comes Franchini

57.

DEVELOPMENT OF DIAGNOSTIC AMPEROMETRIC AND PIEZOELECTRIC IMMUNOSENSORS BASED ON HUMAN OPEN-tTG FOR RECOGNITION OF ANTI-tTG ANTIBODIES IN CELIAC DISEASE
Anita Manfredi - Eleonora Umiltà
Marco Giannetto - Monica Mattarozzi
Maria Careri

59.

RIVISITANDO ALLA RICERCA DELL'ELEMENTO INVISIBILE
Francesco Neve

62.

PAGINE DI STORIA
IL SORRISO DELLE SCIENZIATE
Marco Taddia

63.

TECNOLOGIE INNOVATIVE
Pierfausto Seneci

64.

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO
TUTTI INTOSSICATI PER LO SHALE?
Claudio della Volpe



CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI

EDITO DA

DIRETTORE RESPONSABILE
ARMANDO ZINGALES

VICE - DIRETTORE
FERRUCCIO TRIFIRÒ
anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE
Ferruccio Trifirò (vice-direttore)

Anna Simonini (segreteria di redazione)
Alessandro Abbotto - Nicola Cardellicchio
Martino di Serio - Daniele Donati
Matteo Guidotti - Oreste Piccolo - Franco Salvo
Marco Taddia - Paolo Zanirato

COMITATO SCIENTIFICO

Alberto Albinati - Angela Agostiano
Luigi Ambrosio - Roberto Ballini
Vincenzo Barone - Luigi Campanella
Girolamo Cirrincione - Silvia Colombo
Salvatore Coluccia
Ferruccio Trifirò (vice-direttore)
Gianluca Giorgi - Roberto Gobetto
Benedetta Mennucci - Marco Musiani
Giuseppe Palleschi - Fabrizio Passarini
Michele Pavone - Roberto Purrello
Raffaele Riccio - Silvana Saiello
Giorgio Strukul - Armando Zingales (Direttore)

COMITATO D'ONORE

Sergio Carrà
Alberto Girelli
Italo Pasquon

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini
Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano
tel. +39 345 0478088
anna.simonini@soc.chim.it

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Segni e Suoni srl
info@segniesuoni.it

STAMPA

Grafica Ripoli snc

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

AGICOM srl

La Chimica e l'Industria è online:
www.soc.chim.it
(solo per gli associati e abbonati)

La quota di iscrizione dei singoli iscritti è comprensiva del costo e delle spese di spedizione della rivista in misura pari al 5%.
Una copia: € 8,00. Abbonamento annuo (6 numeri): Italia € 40,00. Estero: € 80,00

LO SHALE GAS PER L'ITALIA È UN PROBLEMA GEOPOLITICO, NON TECNICO

IN ITALIA NON C'È SHALE GAS E PER QUESTO, PER RIFORNIRCI DI GAS NATURALE, DOBBIAMO CREARE PIÙ RIGASSIFICATORI, AUMENTARE I GASDOTTI, SFRUTTARE IL GAS E IL PETROLIO LOCALE E TROVARE MATERIE PRIME ALTERNATIVE PER LA CHIMICA E L'ENERGIA



Lo shale gas in Europa

Come si è scritto in un precedente editoriale¹, l'industria europea e quella italiana sono preoccupate che l'utilizzo dello shale gas possa favorire l'industria extraeuropea, come già avvenuto negli Stati Uniti e per questo è stato suggerito di trovare materie prime alternative ed effettuare ricerche per mettere a punto nuove tecnologie di estrazione dei fossili presenti in Europa più sicure e più efficienti.

In questa nota saranno riportati alcuni aspetti che sono stati discussi in Federchimica in un simposio dedicato allo shale gas il 2 luglio scorso². Per un approfondimento vi invito a leggere il resoconto di questo evento scritto da Maurizio Masi del Politecnico di Milano, che potrete trovare sul numero di settembre de *La Chimica e l'Industria Web*.

Attualmente in Europa non si produce shale gas ed i Paesi che ne detengono in Europa il 70% delle riserve sono Francia, Polonia e Ucraina; lo shale gas non è presente in Italia e nelle zone confinanti. Nella figura sono riportati in colore i Paesi europei che hanno riserve di shale gas. I primi cinque Paesi al mondo che

hanno riserve di shale gas sono Cina, Argentina, Algeria, Stati Uniti e Canada, mentre Francia, Polonia e Ucraina occupano il 12°, 13° e 14° posto nel mondo; complessivamente tutta l'Europa possiede riserve di shale gas paragonabili a quelle degli Stati Uniti. È utile ricordare che, tra i Paesi europei che hanno riserve, Francia e Bulgaria sono contrarie alla sua estrazione, Germania e Paesi Bassi non hanno ancora deciso e Spagna, Regno Unito, Danimarca, Polonia, Ucraina, Romania e Turchia sono favorevoli.

In Italia il problema dello shale gas è geopolitico, proprio perché non possiede riserve e quindi se ne parla solo perché si ha l'esigenza di trovare materie prime alternative, altre fonti di approvvigionamento del gas naturale e aumentare l'efficienza e la sicurezza dell'estrazione del gas naturale esistente nel nostro Paese. Gli interventi da realizzare in Italia per controbilanciare l'utilizzo di shale gas in Paesi extraeuropei sono i seguenti: aumentare il numero di gasdotti e la loro capacità, il numero di rigassificatori, estrarre il gas naturale italiano con sicurezza, trovare materie prime alternative, mentre in altri Paesi europei, oltre a queste strategie, è anche necessario mettere a punto tecnologie di estrazione dello shale gas a basso impatto ambientale.

Il gas naturale in Europa attualmente arriva in gran parte da Russia e Norvegia ed in minore misura da Algeria, Libia, Nigeria e Qatar. In futuro, se si creeranno dei rigassificatori, potrebbe arrivare del gas naturale liquefatto (GNL) dagli Stati Uniti e da altri Paesi. In

Italia abbiamo solo due rigassificatori ed è prevista la costruzione di altri tre, mentre in Europa ne sono presenti diciassette. La maggior parte del gas arriva in Italia con i gasdotti: quelli già operativi sono quattro e ne sono in costruzione altri due che potrebbero arrivare in Italia. L'Italia in futuro potrebbe diventare un *hub* del gas naturale, strategico per lo sviluppo economico del nostro Paese.

L'Italia ha riserve di gas naturale certe di 56,5 miliardi di m³ e probabili di 58,5 miliardi di m³ che occorre verificare con studi geologici; di queste riserve il 59% sono in mare e il 41% in terra. Questo gas naturale al momento non è praticamente estratto, a causa di vincoli delle autorità locali. Il Governo Renzi ha approvato la modifica dell'articolo V che dovrebbe dare allo Stato la potestà legislativa in materia di energia e di reti; inoltre ha recentemente approvato il raddoppio dell'estrazione del petrolio in Basilicata e Sicilia, e questo costituirà l'1% del Pil italiano. Infine stanno per essere costruiti una bioraffineria a Marghera ed un polo verde a Porto Torres. Recentemente, inoltre, eni ha annunciato l'intenzione di costruire una seconda bioraffineria a Gela, che dovrebbe sostituire quella in chiusura a base di petrolio.

Quindi le alternative allo shale gas in Italia esistono e sono molteplici, e, soprattutto, ci sono alternative al gas che proviene dalla Russia, che è l'aspetto che adesso dovrebbe preoccuparci di più.

BIBLIOGRAFIA

¹F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2014, **96**(3), 1.

²www.federchimica.it/daleggere/eventi/archivioeventi/14-06-13/Workshop_Shale_Gas_e_4%c2%b0_Workshop_SPiCE3.aspx



SCENARI NAZIONALI ED INTERNAZIONALI PER LA DISTRUZIONE DELLE ARMI CHIMICHE IN ITALIA

LO SCORSO DICEMBRE RICORREVA IL 70° ANNIVERSARIO DEL BOMBARDAMENTO DELL'AVIAZIONE TEDESCA DEL PORTO DI BARI DOVE FURONO AFFONDATE 17 NAVI MILITARI ALLEATE, TRA CUI LA **JOHN HARVEY**, PIENA DI ARMI CHIMICHE CHE, ESPLODENDO, UCCISE CIRCA 800 PERSONE. PER CELEBRARE L'EVENTO È STATA ORGANIZZATA UNA TAVOLA ROTONDA IN CUI SI È DISCUSSO ANCHE DELLA BONIFICA DEI SEI SITI PRINCIPALI DOVE NELL'IMMEDIATO DOPOGUERRA, NEL 1946, FURONO RIVERSATE O DISTRUTTE TUTTE LE ARMI CHIMICHE PRESENTI IN ITALIA.

LA MAGGIOR PARTE DI QUESTE **ARMI CHIMICHE** SONO ANCORA IN MARE A VARIE PROFONDITÀ, ANCHE OLTRE 400 M. LE ZONE DA BONIFICARE DEBONO ESSERE COSTANTEMENTE SOTTO IL CONTROLLO DEGLI ENTI PUBBLICI PER LA DIFESA DELL'AMBIENTE NON POTENDO, PER LE DIFFICOLTÀ INTRINSECHE E PER I COSTI ENORMI, FARE UN PIANO PRELIMINARE DI BONIFICA INTEGRALE. IL MONITORAGGIO DELLE ARMI ANCORA POTENZIALMENTE PRESENTI IN MARE È NECESSARIO ANCHE PER I RAPPORTI DELL'**AUTORITÀ NAZIONALE** DEL MINISTERO DEGLI AFFARI ESTERI CON L'OPCW DELLE NAZIONI UNITE

Il bombardamento del porto di Bari nel 1943 e l'effetto delle armi chimiche

Lo scorso dicembre, sotto il titolo *Bari Racconta*, si è svolta a Bari una tavola rotonda sul bombardamento del porto effettuato settant'anni prima dall'aviazione tedesca, dove esplose la nave *John Harvey* carica di bombe all'iprite. La fuoriuscita di gas tossici provocò la morte di oltre 800 persone e inquinò il porto ed il mare intorno. Le perdite navali di quel bombardamento aereo dell'aviazione tedesca a Bari furono elevatissime. Affondarono ben 17 navi militari e di supporto logistico e 7 furono fortemente danneggiate, tra le 38 ancorate nel porto. Tale perdita fu seconda solo a quella di Pearl Harbor che provocò l'entrata in guerra degli USA nel 1941¹.

Fu il più grave disastro dovuto ad armi chimiche della seconda guerra mondiale, anche se involontario.

Il carico della nave era sconosciuto e rimase tale per anni per volere del premier inglese Winston Churchill², fatto che limitò molto l'azione di soccorso, soprattutto dei feriti³. Il segreto imposto dal premier inglese rimase tale fino a quando il generale Dwight Eisenhower, divenuto Presidente degli Stati Uniti, pubblicò le sue memorie citando l'attacco aereo del porto di Bari e l'esplosione della *John Harvey*. Esplosivi chimici erano però presenti anche in altre navi militari.

In verità l'uso delle armi chimiche era vietato dal Protocollo di Ginevra del 1925 e durante tutta la seconda guerra mondiale fu osservato. Gli eserciti di ambo i fronti però portavano con sé quantità rilevanti di armi chimiche per un'eventuale ritorsione nel caso che l'avversario le usasse.

L'inabissamento delle bombe chimiche della *John Harvey* rappresentò la prima forma

grave di inquinamento del mare con armi chimiche nei pressi di una costa abitata.

La bonifica delle armi chimiche in Italia ed i siti di deposito

La bonifica dei primi (circa 10 mila) ordigni iniziò nel 1946, nella zona di mare tra Bari e Molfetta, in gran parte però provenienti dal porto di Bari, dopo che cinque pescatori di un motopeschereccio morirono nell'Ospedale di Molfetta nel 1946.

Si ritiene che nei primi anni dopo la fine della grande guerra sul territorio e nei mari italiani vi fossero ben sei siti con forti quantità di armi chimiche da bonificare, a cui si aggiunsero altri 11 siti di sgancio delle bombe non usate sugli obiettivi, durante la guerra del Kosovo (Fig. 1).

Si ritenne, in particolare, che a quel tempo, oltre ai 10 mila ordigni della zona Molfetta-Bari, vi fossero 13 mila proiettili, 438 barili



Fig. 1
I siti con armi chimiche in Italia

di iprite, lewisite, fosgene nel golfo di Napoli, 300 bombe all'iprite e 84 tonnellate di testate all'arsenico nel mare di Pesaro, gettate dall'Armata tedesca, e negli 11 siti di sgancio nel golfo di Napoli della guerra del Kosovo nel 1999 di migliaia di bombolette derivate dai proiettili a grappolo. Le quantità di ordigni chimici sopra indicati è riportato in un rapporto di Legambiente⁴ e quelli sul golfo di Napoli sono riportati da una pubblicazione americana su dati del Pentagono⁵. Dal 2001 con la legge finanziaria 448/2001⁶ figurano due i siti ancora da bonificare che riguardano le acque dell'intorno del porto di Molfetta e le coste di Torre Gavitone. Nel 2006 i Ministri dell'Economia e dell'Ambiente⁷ individuarono la Regione Puglia come unica regione del basso Adriatico ancora interessata al piano di risanamento dalle bombe chimiche. I ritrovamenti di ordigni continuò fino ad oltre il 2010. Nelle delibere della giunta comunale di Molfetta si parla di oltre 10 mila ordigni, di cui 700 furono identificati dal Centro di Ispra⁸. Tuttavia inquinamento da armi chimiche è stato rilevato anche nel 2011, come denunciato dalla Regione Puglia, che ha stanziato altri fondi per la bonifica delle zone di Molfetta e Giovinazzo.

La bonifica dei depositi in mare ed in terraferma delle armi chimiche in Italia. Gli impegni con l'OPCW

Nella tavola rotonda, accanto all'inquinamento del porto di Bari, si è logicamente parlato

anche degli altri siti italiani inquinati da residui di armi chimiche, sia disperse da depositi italiani sia da materiale chimico e da esplosivi chimici eliminati dall'Esercito tedesco, dall'Esercito alleato prima del 1945 e dai militari italiani nell'immediato dopoguerra. Si è parlato anche del ruolo dell'Autorità Nazionale del Ministero degli Esteri rispetto ai depositi che ancora i siti in mare ed in terra rappresentano per la loro forte consistenza e quindi delle responsabilità dell'Italia rispetto all'OPCW.

I residui in mare non rientrano nel concetto di deposito di armi chimiche e quindi sono fuori dal controllo dell'OPCW: solo nel momento in cui vengono ritrovati ordigni chimici in mare e portati a terra per la loro distruzione debbono essere denunciati. Per questo il monitoraggio delle acque di mare è di responsabilità dei governi regionali e nazionali e degli enti di salvaguardia ambientale, ma i risultati, se positivi, debbono essere comunicati all'OPCW.

Complessivamente sono sei le zone che ancora presentano forti rischi di fuoriuscita di materiale chimico tossico gassoso e solido proveniente da masse metalliche, contenitori, ordigni e residui bellici ancora interrati o depositati nel fondo del mare, anche a pochi metri di profondità. Il contenuto tossico era ed è purtroppo di gravissima pericolosità soprattutto quando è solubile in acqua (Tab. 1).

Situazione attuale delle scariche a mare delle armi chimiche

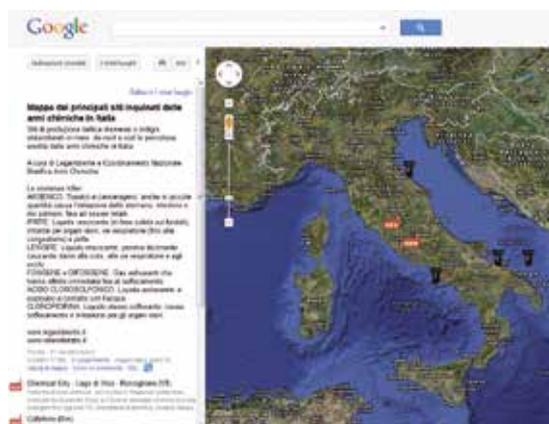


Fig. 2
Planimetria dei siti dei depositi in mare e terraferma di agenti chimici tossici ed armi chimiche⁴

I siti ancora sotto indagine sono: Lago di Vico, porto di Molfetta (Bari), 11 aree di sgancio, durante la guerra nel Kosovo e nei Balcani nei fondali del basso Adriatico, nella zona di mare davanti a Pesaro, nel Golfo di Napoli e nella zona industriale militare di Colleferro (Fig. 2). Per quanto riguarda i siti di produzione militare del Lago di Vico e nel Comune di Colleferro, la distruzione delle armi chimiche e dei prodotti chimici utili alla produzione di

Arsenico
Iprite
Lewisite
Fosgene e difosgene
Acido clorosolfonico
Cloropicrina
Cloruro di cianogeno e cianuro idrato

Tab. 1
Lista dei tossici presenti negli ordigni e nei contenitori

armi è avvenuta prima del 2002, nell'ambito di applicazione della Convenzione sul disarmo chimico.

Tutti i siti sopra citati in realtà sono stati ufficialmente dichiarati bonificati e immuni da residui di armi chimiche nel 2002 da parte del Ministero della Difesa. L'Autorità Nazionale del Ministero degli Esteri italiano al momento della firma della Convenzione sul disarmo chimico, nel 1997, dichiarò all'OPCW, come la Convenzione sul Disarmo Chimico imponeva all'Italia, che la stessa non possedeva né riserve, né impianti di produzione di armi chimiche sul territorio nazionale. In verità i quantitativi gettati in mare erano, nel 1997, fuori della giurisprudenza dell'Autorità Nazionale secondo la Convenzione, per cui la bonifica delle ingenti quantità di armi chimiche e residui tossici chimici era responsabilità del governo italiano e degli enti locali preposti alla salvaguardia ambientale.

Esiste però nella Convenzione sul disarmo chimico, nell'art. 4, l'obbligo che dichiara che "se lo Stato dopo la prima dichiarazione rinviene nel suo territorio armi chimiche, queste dovranno essere notificate, conservate al sicuro e distrutte in conformità



della parte 4° dell'Allegato sulle Verifiche". Purtroppo fra il 2000 ed il 2010 i laboratori dell'ARPA delle Regioni dove risiedono i siti inquinati hanno sempre trovato carichi di metalli e prodotti inquinanti provenienti da ordigni bellici, e in forte quantità. L'unica zona trovata esente da inquinamento possibile per armi chimiche è stata quella antistante il porto di Pesaro, anche se è tuttora monitorata perché, secondo i dati del 1945, dovevano essere presenti in mare rilevanti quantità di ordigni chimici non ancora né trovati né bonificati.

Situazione attuale dei siti di discarica delle armi chimiche

Esistono rapporti di associazioni ambientaliste, come Legambiente, Goletta verde, Coordinamento Nazionale Bonifica Armi Chimiche, Comuni e Province delle zone a rischio, ARPA di Marche e Campania, altri Centri anche militari, come quello di Varese, e Ispra, che hanno documentato la presenza di elementi pesanti derivati dagli ordigni inabissati nei vari siti fino al 2012. Per cui il controllo delle acque e dei terreni dei sei siti incriminati deve essere costante e permanente nel tempo.

Come sopra ricordato, Legambiente e Coordinamento Nazionale Bonifica Armi Chimiche ritengono che tra il 1945 e il 1946 si siano stati inabissati circa 30 mila ordigni nel sud del mare Adriatico. In particolare 10 mila nelle acque del mare di Molfetta, di fronte a Torre Gavettone, e circa 20 mila, tra cui molte bombette a grappolo, nella zona del porto di Napoli verso Ischia ed a sud di Ischia, dove i fondali marini possono superare i 400 m di profondità, il che rende impossibile la bonifica preliminare dei fondali e uno stanziamento adeguato di finanziamenti.

I ritrovamenti di ordigni contenenti armi chimiche sono ancora continui e purtroppo avvengono in genere dopo che sono stati contagiati pescatori e pesci, date le quantità scaricate in mare, a cominciare da quelle del porto di Bari del 1943.

Storicamente le armi chimiche, i prodotti tossici chimici collegati ad esse e le bombe non esplose ma obsolete, venivano distrutte bruciandole nei terreni all'aria aperta, versandole negli oceani o nei mari o neutralizzandole chimicamente. I sistemi più usati per la loro eliminazione in Italia sono stati quelli del versamento in mare, mentre gli

ordigni ed i depositi in aree militari sono stati distrutti negli appositi Centri di Civitavecchia e nella *Chemical City* del lago di Vico.

Il versamento in mare fu indagato dal National Research Council USA nel 1966, che ne indicò i gravissimi effetti, cosicché negli anni successivi tale sistema fu ufficialmente abbandonato.

Riferimenti normativi internazionali sul disarmo chimico

La proibizione delle armi chimiche è regolata dal trattato internazionale dell'ONU denominato Convenzione per le Armi Chimiche (CWC) e ha come organo di controllo l'OPCW, Organization for the Prohibition of Chemical Weapons, sempre dipendente dalla Nazioni Unite.

La Carta istitutiva dell'ONU è stata definita e votata nel 1945 come trattato fondamentale per tutti i Paesi del mondo per eliminare le guerre, le armi di distruzione di massa (biologiche, chimiche, nucleari e radiologiche) e avere il controllo di tutte le armi convenzionali, creando una cultura della Pace.

La Carta Universale dell'ONU si basa su principi e finalità di carattere etico che dovrebbero essere la base di tutti i Paesi, liberi e democratici.

Questi sono:

- Mantenere la pace e la sicurezza internazionale
- Promuovere la soluzione delle controversie internazionali e risolvere pacificamente le situazioni che potrebbero portare ad una rottura della Pace
- Sviluppare le relazioni amichevoli tra le Nazioni sulla base del rispetto del principio di uguaglianza fra gli Stati e l'autodeterminazione dei Popoli
- Promuovere la cooperazione economica e sociale
- Promuovere il rispetto dei diritti umani e delle libertà fondamentali a vantaggio di tutti gli individui
- Promuovere il disarmo e la disciplina degli armamenti
- Promuovere il rispetto per il diritto internazionale ed incoraggiare lo sviluppo progressivo e la sua valorizzazione fra gli Stati.

I predetti principi e finalità, approvati da tutti i Paesi del mondo, dovrebbero essere conosciuti e commentati dal mondo scolastico.

Sul modello dei principi e delle finalità della Carta dell'ONU anche la Convenzione per le Armi Chimiche contiene principi etici e finalità generali nel suo Preambolo e nell'art. 1:

- La Convenzione tende a realizzare i Principi della Carta dell'ONU
- Ritiene che ogni risultato nel campo della chimica deve essere esclusivamente dedicato al benessere dell'umanità
- La sua precipua finalità deve essere quella di bandire ed eliminare le armi chimiche per sempre ed in ogni angolo della Terra
- Ogni tossico chimico può diventare un'arma chimica. Per questo l'OPCW deve tenere sotto controllo tutta la produzione chimica mondiale.

Per questo l'Italia, avendo firmato la Carta dell'ONU ed avendo aderito e ratificato la Convenzione sul disarmo chimico, deve creare tutte le condizioni perché le armi chimiche non siano più un pericolo per l'ambiente e la popolazione.

BIBLIOGRAFIA

- ¹S. Dliot Morison, History of USA Naval Operations of World War II, vol. VI, pp. 322, University of Illinois Press, 2001.
- ²G.B. Infield, Disaster at Bari, New English Library Ltd, 1976.
- ³Textbook of Military Medicine, Government Printing Office, Washington 2003, p. 21.
- ⁴Legambiente, Armi chimiche, un'eredità ancora pericolosa, Roma, 21 febbraio 2011.
- ⁵W.R. Brankowitz, Chemical Weapons Movement. History Compilation, Aberdeen Proving Ground, Maryland, 1987, pp. 5.
- ⁶Art. 2, comma 59.
- ⁷DM 10 marzo 3006.
- ⁸ISPRA, Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale.

ALBERTO BRECCIA FRATADOCCHI

ACCADEMIA DELLE SCIENZE DELL'ISTITUTO DI BOLOGNA

ALBERTOBRECCIA@LIBERO.IT

WINTER MODELLING WORKSHOP DI CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE

LA SETTIMA EDIZIONE DEL WORKSHOP WINTER MODELLING SI È TENUTA LO SCORSO MARZO A MODENA, PRESSO IL COMPLESSO SAN GEMINIANO DELL'UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA ([HTTP://WINTERMODELING.SNS.IT/](http://wintermodeling.sns.it/))

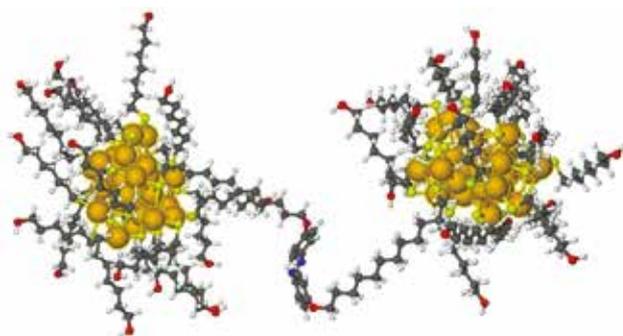


Figura raffigurante due nanocluster di oro protetti da tioli alifatici collegati tramite uno spaziatore organico fotoreattivo. Sistemi di questo tipo trovano applicazioni nel campo della nanoelettronica grazie alle loro peculiari proprietà optoelettroniche

Lo scopo principale del workshop è stato quello di riunire i chimici teorico-computazionali italiani e stranieri per presentare e discutere gli ultimi sviluppi nel settore, creando un'occasione di incontro tra ricercatori italiani in formazione, quali ad esempio dottorandi e assegnisti, e ricercatori esperti.

L'evento è stato caratterizzato da sei conferenze plenarie tenute da eminenti personalità di fama internazionale: Roberto Dovesi (Università di Torino), Carlo Adamo (Chemie ParisTech, Francia), Rebecca Wade (Università di Heidelberg, Germania), Maria Ramos (Università di Porto, Portogallo), Vincenzo Barone (Scuola Normale Superiore di Pisa) e Nadia Rega (Università di Napoli). Inoltre 25 giovani ricercatori italiani e stranieri hanno presentato i loro risultati in brevi interventi.

Durante la giornata del 14 marzo la Commissione Scientifica dell'evento ha consegnato i premi per i tre migliori contributi poster ai giovani ricercatori Claudio Greco (Università di Milano Bicocca), Angelo

Giussani (Università di Bologna) e Greta Donati (Università di Napoli Federico II), che vedono pubblicato il contenuto del loro lavoro in questo numero de *La Chimica e l'Industria*. Nella stessa giornata il Presidente della Società Chimica Italiana Raffaele Riccio ha presieduto l'evento per la consegna della medaglia 'Cesare Pisani' a Vincenzo Barone (professore ordinario di Chimica Teorica e Computazionale alla Scuola Normale di Pisa) per 'il rilevante contributo scientifico, di ampio respiro internazionale, nel campo della modellistica teorico-computazionale, fornito attraverso un significativo e consistente apporto innovativo allo sviluppo di metodi quanto-meccanici, con particolare riferimento alla teoria del funzionale densità e alla spettroscopia computazionale.'

Il workshop si è svolto a pochi mesi dall'assegnazione del premio Nobel per la Chimica 2013 ai chimici computazionali Martin Karplus (Université de Strasbourg e Harvard), Michael Levitt (Stanford University) e Arieh Warshel (University of Southern California) "per lo sviluppo di modelli multiscala per i

sistemi chimici complessi". Questo premio ha dimostrato ancora una volta che oggi la chimica computazionale è uno strumento essenziale della scienza contemporanea per l'interpretazione e la comprensione di dati sperimentali e per la progettazione di nuovi sistemi con proprietà ben definite.

Infatti, negli ultimi decenni si è assistito ad un enorme progresso della chimica computazionale grazie allo sviluppo di metodi avanzati per la determinazione delle proprietà di solidi, liquidi e molecole, di algoritmi di calcolo parallelo efficienti nonché all'aumentata potenza di elaborazione.

Tecniche computazionali basate sulla meccanica classica e quantistica vengono usate ormai abitualmente nello studio delle proprietà di molecole biologiche e dei processi vitali a cui prendono parte o nella progettazione di nuovi farmaci per debellare patologie contemporanee.

Le metodologie computazionali però hanno un ruolo altrettanto importante nello studio di materiali inorganici complessi, come catalizzatori microporosi, materiali usati



per l'immagazzinamento di molecole con alto contenuto energetico oppure tossiche, superconduttori ad alta temperatura, biomateriali, nonché di nanomateriali ibridi con proprietà ottiche particolari che li rendono elementi fondamentali per la progettazione di efficienti collettori di energia, agenti di contrasto per *imaging* cellulare e terapeutici per il trattamento del cancro oltre che per lo sviluppo di nuovi dispositivi optoelettronici per le telecomunicazioni e l'informatica. Sebbene lo sviluppo di microprocessori

sempre più potenti e di metodi di calcoli sempre più efficienti hanno reso possibile lo studio computazionale di sistemi chimici sempre più complessi numerose sfide sono ancora aperte.

Tra questi possiamo citare il noto problema della predizione della struttura delle proteine dalla sola conoscenza della sequenza amminoacidica, lo studio degli effetti biologici dell'interazione tra nanomateriali inorganici e proteine, lo studio della reattività chimica usando metodi classici (i cosiddetti campi di

forza reattivi), la dinamica di stati eccitati di molecole usando sia metodi quantistici che classici, la predizione di strutture cristalline di molecole e materiali.

Questi ed altri temi strettamente collegati sono stati affrontati e discussi durante il Winter Modelling 2014, che si è rivelato un successo, sia dal punto di vista del numero dei partecipanti, che da quello, anche più importante, della qualità degli interventi.

ALFONSO PEDONE

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
E GEOLOGICHE
UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA
ALFONSO.PEDONE@UNIMORE.IT

VETRINA SCI

In questa vetrina vengono posti all'attenzione dei Soci diversi oggetti, alcuni dei quali sono eleganti segni di appartenenza alla nostra Società che divengono così una sorta di "Segno del Chimico", fortunatamente meno cruento e doloroso di quello descritto da Primo Levi.

Gli articoli qui illustrati si prestano inoltre molto bene ad essere utilizzati come doni in occasione di convegni, accoglienza di ospiti stranieri, premiazioni.



Distintivo SCI

Le spille in oro ed in argento con il logo della SCI sono ben note a tutti e sono spesso indossate in occasioni ufficiali ma sono molti i Soci che abitualmente portano con orgoglio questo distintivo.

La spilla in oro è disponibile, tramite il nostro distributore autorizzato, a € 40,00.

La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10,00.

Francobollo IYC 2011

In occasione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l'emissione di un francobollo celebrativo, riportato nella figura accanto (bozzetto originale del Socio Giorgio Cevasco). Il francobollo, in cui compare il logo della SCI, è stato emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell'apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito

www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf

Un kit completo, comprendente il francobollo, il bollettino informativo, una busta affrancata con annullo del primo giorno d'emissione, una cartolina dell'Anno Internazionale della Chimica affrancata con annullo speciale ed altro materiale filatelico ancora, è disponibile, esclusivamente per i Soci, con un contributo spese di 20 euro.



Foulard e Cravatta

Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como (www.mantero.com/) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta ripresi nell'immagine accanto, che comunque non rende appieno la bellezza degli oggetti. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta. Tra i moltissimi nomi vale la pena citare Kenzo, Cacharel, Emilio Pucci, Celine, Christian Lacroix, Calvin Klein, Trussardi, Nina Ricci, Ermanno Scervino.

Sia sulla cravatta che sul foulard è presente un'etichetta che riporta "Mantero Seta per Società Chimica Italiana" a conferma dell'originalità ed esclusività dell'articolo. Foulard e cravatta sono disponibili al prezzo di 50 euro e 30 euro, rispettivamente, tramite il nostro distributore autorizzato.

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a simone.fanfoni@soc.chim.it

We measure it.



Misure sotto controllo ovunque tu sia.

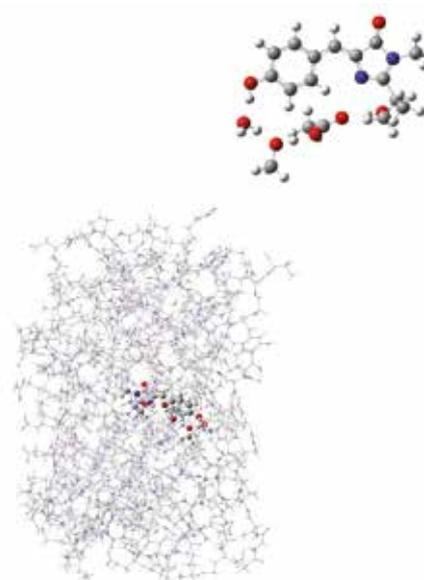
Con il NUOVO sistema di monitoraggio Wi-Fi testo Saveris 2, avrai sempre sotto'occhio temperatura e umidità – sul tuo smartphone, tablet o PC.

- Plug & play – nessun software da installare
- Elevata sicurezza dei dati
- Allarmi personalizzabili - SMS, e-mail
- Report automatici

Richiedi informazioni: 02/33519.1 • portatili@testo.it • testo.it



DINAMICA AB-INITIO NELLO STATO ECCITATO PER SIMULARE IL TRASFERIMENTO DI PROTONI NELLA GREEN FLUORESCENT PROTEIN



IN QUESTO ARTICOLO PRESENTIAMO UNO STUDIO TEORICO-COMPUTAZIONALE SULLA **FOTOREATTIVITÀ** DELLA GREEN FLUORESCENT PROTEIN (GFP). IN QUESTO LAVORO SI EVIDENZIA IL **RUOLO CHIAVE** CHE PUÒ SVOLGERE UNO STUDIO TEORICO PER INVESTIGARE IL MECCANISMO DI UNA COMPLESSA REAZIONE FOTO-INDOTTA, MA ANCHE L'IMPORTANZA DI AFFIANCARE A TALE STUDIO ROBUSTI ED INNOVATIVI METODI DI ANALISI DEI RISULTATI OTTENUTI DALLO **STUDIO COMPUTAZIONALE**

La Green Fluorescent Protein (GFP) rappresenta uno degli esempi più affascinanti in natura di fotoreattività¹ ed infatti in campo scientifico è ormai da anni ampiamente studiata.

Il grande interesse scientifico per tale sistema è dovuto alle sue molteplici applicazioni in campo biologico e biotecnologico² ma anche alla sua affascinante complessità che ne rende lo studio una vera e propria sfida, soprattutto da un punto di vista teorico-computazionale. Il cromoforo della GFP, il *p*-idrossi-benzilidenimidazolinone (HBDI), nella sua forma neutra è responsabile di una banda di assorbimento a 395 nm, mentre nella sua forma anionica è responsabile della fluorescenza a 508 nm.

La formazione della specie anionica del cromoforo avviene in seguito ad una reazione di trasferimento protonico in stato eccitato (ESPT) che coinvolge un network di legami di idrogeno formato dal cromoforo, da una molecola di acqua cristallografica e dai residui Ser205 e Glu222³, il quale è l'accettore finale del protone.

Tecniche spettroscopiche all'avanguardia, come la fluorescenza risolta nel tempo o la femtosecond stimulated Raman spectroscopy⁴ sono state impiegate per studiare la fotoreattività della GFP, ma spesso le ipotesi suggerite sono in contrasto tra loro. A tutt'oggi infatti le forze trainanti, il meccanismo e la cinetica di reazione sono parte di fervidi dibattiti scientifici^{5,6,7}.

Lo studio teorico-computazionale presentato qui si è proposto non solo di investigare tali punti, ma anche di fornire una chiave di lettura diretta tra la molecolarità della reazione e i risultati spettroscopici. L'intero sistema è stato descritto attraverso un approccio multi-layer (ONIOM)^{8,9,10} che ha permesso di ridurre l'altrimenti elevato costo computazionale. Il sito attivo, ovvero il cromoforo ed i residui direttamente coinvolti nella reazione, è stato trattato a livello quantomeccanico, mentre il resto della proteina è stato descritto a livello di meccanica molecolare. La strategia di studio dell'ESPT si è basata sulla collezione di traiettorie di dinamica molecolare ab-initio

nell'approssimazione di Born-Oppenheimer sia in stato fondamentale che in stato eccitato. Sia per lo studio in stato fondamentale che eccitato è stata impiegata la teoria del funzionale della densità elettronica (DFT), rispettivamente, nella sua versione indipendente e dipendente dal tempo^{11,12,13}, che si è dimostrata accurata per questo sistema in un precedente studio.

Dai risultati ottenuti dalle nostre traiettorie è evidente che la reazione di trasferimento protonico avviene solo in stato eccitato e che quest'ultima avviene attraverso un meccanismo sostanzialmente concertato ma asincrono (Fig. 1).

I parametri strutturali infatti evolvono differentemente nei due diversi stati elettronici.

Si vede come in stato eccitato le distanze tra i residui coinvolte nel network di legami idrogeno oscillino in intervalli di distanze inferiori, dimostrando che in seguito all'eccitazione il network si stringe.

Ciò sembra favorire la reazione in stato eccitato.

Per investigare ulteriormente le divergenze emerse dall'analisi delle traiettorie si è deciso di condurre un'analisi vibrazionale dei parametri strutturali preservandone l'informazione temporale. Per fare ciò, ci siamo serviti di un metodo di analisi innovativo^{15,16}. Tale metodo ha permesso di estrarre le frequenze contenute nel segnale mantenendone anche la loro evoluzione nel tempo.

Questo protocollo è stato applicato al diedro del cromoforo N-C-C-C, di cui riportiamo lo spettro ottenuto in Fig. 2, sia in stato fondamentale che eccitato.

Si è osservato come in stato eccitato vi sia una sola banda principale intorno a 400 cm^{-1} , mentre in stato fondamentale emergono bande intorno a 400 e 700 cm^{-1} , che dimostrano un accoppiamento di bande assente in stato eccitato.

Il disaccoppiamento osservato in tale analisi è confermato dall'analisi dei modi normali effettuati su un modello contenente solo il sito attivo del sistema. Si è osservato infatti che in stato eccitato i modi sono generalmente più disaccoppiati che in stato fondamentale.

In conclusione il nostro studio teorico-computazionale ha messo in evidenza come la dinamica molecolare ab-initio affiancata da un potente strumento di analisi possa permettere di studiare la molecolarità di una reazione complessa come l'ESPT di una proteina. La possibilità di trattare il sistema nella sua interezza e allo stesso tempo di focalizzarsi su specifiche grandezze *ad hoc* ha permesso di ottenere interessanti risultati capaci di collegare la natura molecolare della reazione alla sua controparte spettroscopica.

BIBLIOGRAFIA

- ¹R.Y. Tsien, *Annu. Rev. Biochem.*, 1998, **67**, 509.
- ²M. Zimmer, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 759.
- ³K. Brejc *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1997, **94**, 2306.
- ⁴C. Fang *et al.*, *Nature*, 2009, **462**, 200.
- ⁵M. Kondo *et al.*, *J. Photochem. Photobiol.*, 2012, **A234**, 2126.
- ⁶J.J. van Thor *et al.*, *Vib. Spectrosc.*, 2012, **62**, 1.
- ⁷M. Di Donato *et al.*, *PCCP*, 2011, **13**, 16295.
- ⁸S. Dapprich *et al.*, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1999, **462**, 1.
- ⁹T. Vreven *et al.*, *JCTC*, 2006, **2**, 815.
- ¹⁰T. Vreven, K. Morokuma, *Annual Reports in*

Fig. 1
Evoluzione temporale delle distanze Otyr-Htyr (sopra), Owat-Hwat (al centro) e Oser205-Hser205 (sotto) in stato fondamentale (nero) ed eccitato (rosso)

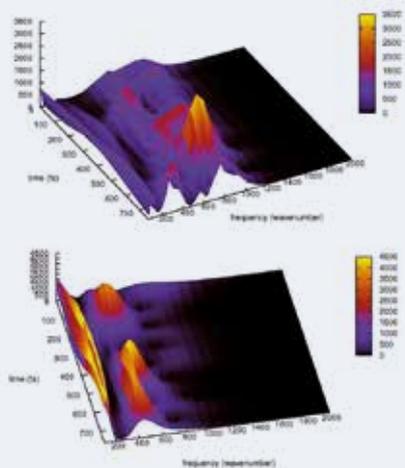
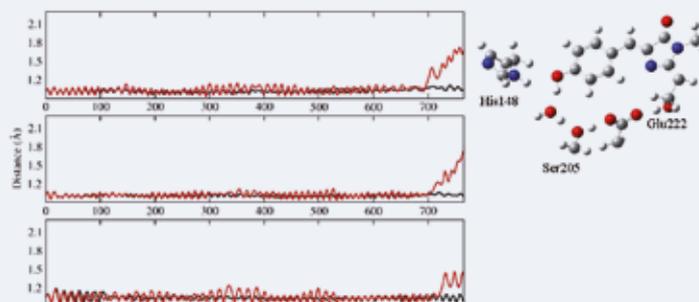


Fig. 2
Spettri tempo-frequenza dell'angolo diedro N-C-C-C del cromoforo estratti dalla MD S_0 (sopra) ed S_1 (sotto). Sono mostrati i primi 760 fs

Computational Chemistry, 2006, **2**, 35.

- ¹¹T. Helgaker *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **173**, 145.
- ¹²M.E. Casida *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 4439.
- ¹³F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 7433.
- ¹⁴A. Petrone *et al.*, *PCCP*, 2013, **15**, 20536.
- ¹⁵I. Daubechies, *IEEE, Trans Inf Theory*, 1990, **36**, 961.
- ¹⁶S.G. Mallat, *IEEE*, 1989, **11**, 674.

Excited State Ab-Initio Dynamics to Simulate the Proton Transfers in the Green Fluorescent Protein

In this paper we show a theoretical-computational study on the Green Fluorescent Protein (GFP) photo-reactivity. In this work the key role of a theoretical study to investigate the mechanism of a complex photo-induced reaction is highlighted, but also the importance to support it through robust and innovative analysis methods for the results obtained from the computational study.

The studied system involves the whole protein, and this is not only a challenge on a computational point of view but especially it allows to investigate the role of the protein environment in the reaction in terms of both driving forces and mechanism.

From the obtained results it is deduced how much some structural rearrangements coming from the excitation can have a not negligible role in favoring the excited state proton transfer reaction. It is also possible to better understand the mechanism nature, that is observed to be substantially concerted.

GRETA DONATI¹ - ALESSIO PETRONE¹
NADIA REGA^{1,2}

¹DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE,
UNIVERSITÀ DI NAPOLI "FEDERICO II"
COMPLESSO UNIVERSITARIO DI M.S. ANGELO
²CENTER FOR ADVANCED BIOMATERIALS
FOR HEALTHCARE-CRIB
UNIVERSITÀ DI NAPOLI "FEDERICO II"

NADIA.REGA@UNINA.IT



auma[®]
Solutions for a world in motion

Auma, dedicata al gas

Decine e decine di saracinesche, valvole a globo, a sfera e a maschio sono costantemente in funzione per valorizzare l'efficienza gestionale degli impianti di adduzione, trattamento, trasporto e distribuzione gas.

Gli attuatori elettrici azionano ininterrottamente gli organi di intercettazione e di regolazione tramite segnali che vanno dai sistemi di controllo elementare a quelli più sofisticati a bus di campo.

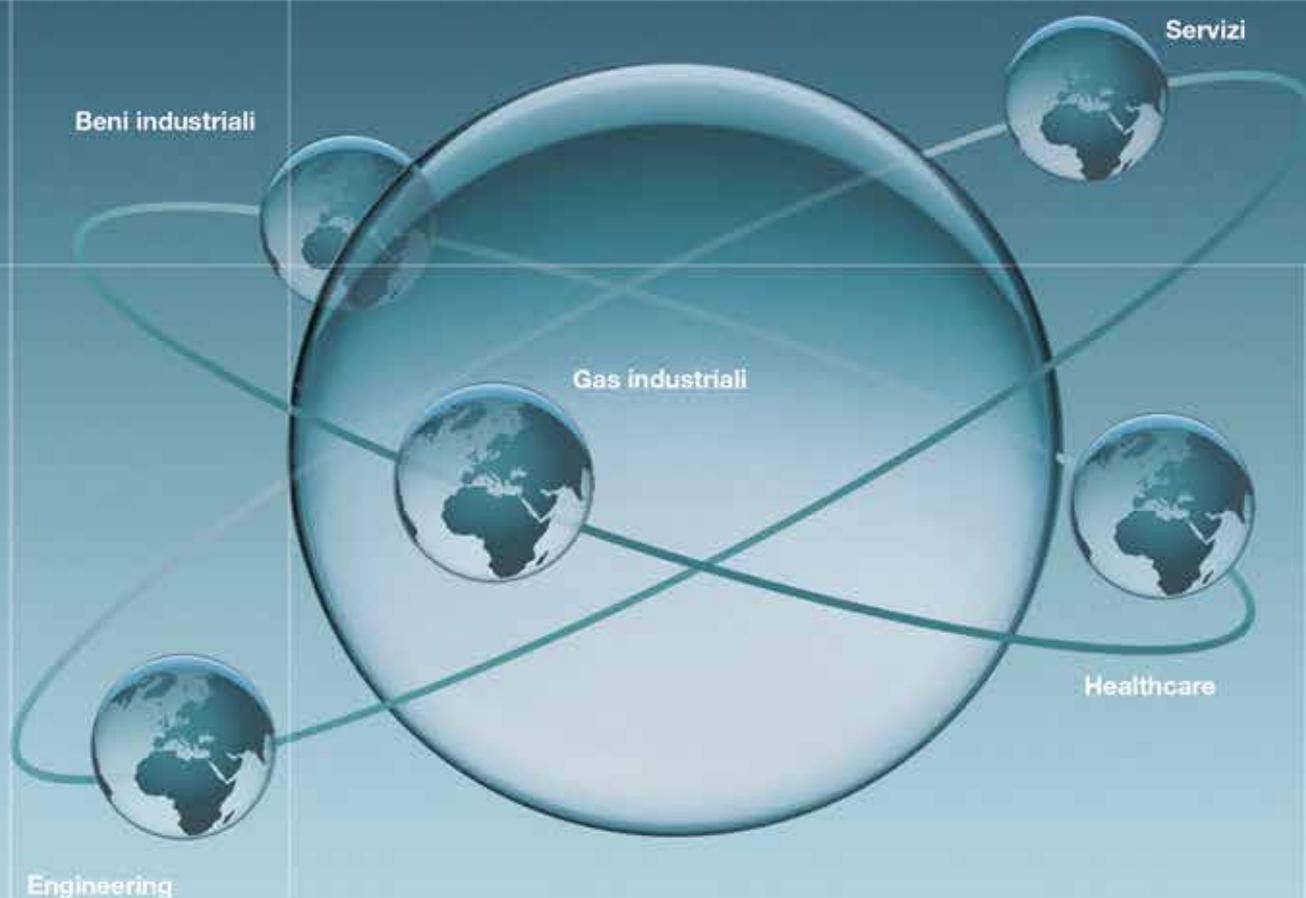
Auma è la soluzione.

AUMA ITALIANA S.R.L.

Via delle Arnasche, 6 - 20023 Cerro Maggiore (MI) Tel: +39 0331 51351 Fax: +39 0331 517606
www.auma.it - info@uma.it

AUMA, il partner affidabile nel settore gas





Il Gruppo SIAD

SIAD è un Gruppo internazionale ed uno dei più importanti nel settore dei gas industriali. Fondato a Bergamo nel 1927, è presente in Europa e nel mondo con siti produttivi, filiali commerciali e centri di assistenza.

Il Gruppo SIAD è attivo nel business dei gas industriali da oltre 85 anni ed è inoltre presente nei settori engineering, healthcare, servizi e beni industriali.

Per maggiori informazioni:

www.siad.com

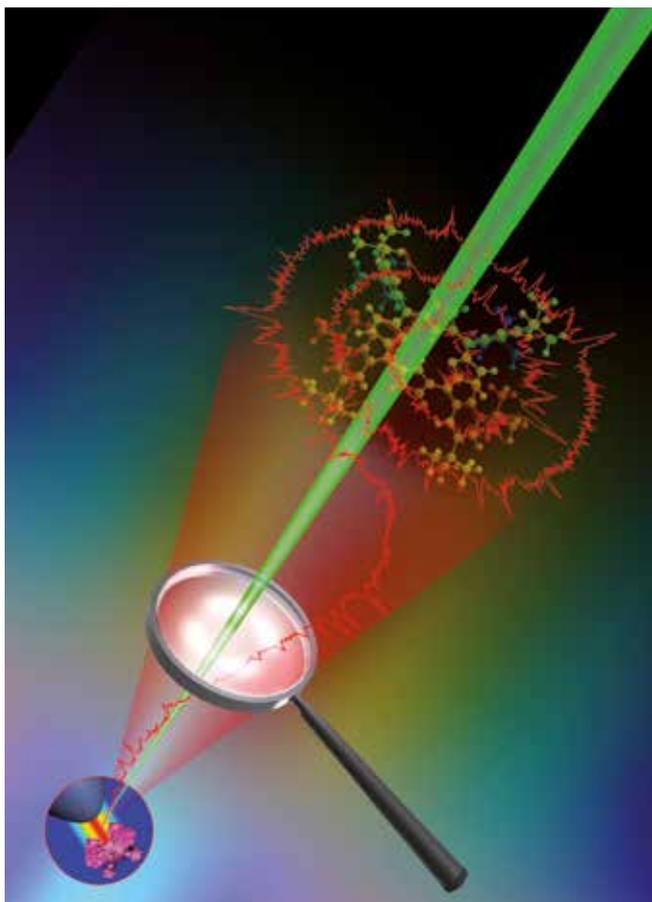
Gruppo SIAD.
Gas industriali, Engineering, Healthcare,
Beni industriali e Servizi.

www.siad.com

 **SIAD**



IL RUOLO DELLA CHIMICA TEORICA NELLA FOTOFISICA E NELLA FOTOCHIMICA



LA **FOTOFISICA** E LA **FOTOCHEMICA** COSTITUISCONO DUE IMPORTANTI DISCIPLINE SCIENTIFICHE CHE TRATTANO LO STUDIO DELL'INTERAZIONE LUCE-MATERIA. DIVERSI **PROCESSI BIOLOGICI** FONDAMENTALI, QUALI LA FOTOSINTESI CLOROFILLIANA ED I MECCANISMI ALLA BASE DELLA VISIONE, RIENTRANO NEL LORO CAMPO DI RICERCA. CON IL PRESENTE CONTRIBUTO VIENE DISCUSO IL RUOLO CHIAVE SVOLTO DALLA CHIMICA TEORICA E DALLA SUA IMPLEMENTAZIONE PRATICA NELLA CHIMICA COMPUTAZIONALE, PER LA PREVISIONE, CARATTERIZZAZIONE E COMPRESIONE DI FENOMENI FOTOINDOTTI, PORTANDO COME **ESEMPIO SIGNIFICATIVO** LA CARATTERIZZAZIONE FOTOFISICA E FOTOCHEMICA DELLA MOLECOLA INDOLO, CROMOFORO DELL'AMMINOACIDO ESSENZIALE TRIPTOFANO

La luce è un elemento essenziale per la vita sul nostro pianeta. Diversi processi di fondamentale importanza biologica sono infatti possibili solo attraverso l'azione di meccanismi fotoindotti. Per esempio, la fotosintesi clorofilliana, per mezzo della quale alghe e piante rilasciano nell'atmosfera la maggior parte dell'ossigeno molecolare utilizzato dai mammiferi per produrre energia chimica attraverso il processo metabolico di

respirazione cellulare aerobica, non potrebbe verificarsi se non attraverso l'attivazione della clorofilla a seguito dell'interazione con la luce¹. Per mezzo della fotosintesi clorofilliana, la radiazione solare costituisce quindi una delle più importanti fonti di energia presenti nel pianeta.

La luce è inoltre uno dei più efficienti mezzi di comunicazione. Attraverso i meccanismi di visione, diversi organismi viventi, tra i quali

l'uomo, sono in grado di ottenere informazioni sull'ambiente che li circonda, interpretandone la luce emessa o riflessa².

Oltre a indiscussi effetti benefici, la luce può anche indurre dannose conseguenze. Tra queste, l'interazione di radiazioni UV con il materiale genetico umano può condurre alla formazione di fotoprodotto carcinogeni^{3,4}. Risulta pertanto chiaro che l'interazione con la luce riveste un ruolo di vitale importanza

in diversi processi biologici, e che quindi la comprensione di questi ultimi richieda lo studio a livello molecolare dei corrispondenti meccanismi fotoindotti.

La ricerca scientifica sull'interazione luce-materia è inoltre stimolata dalle possibili applicazioni pratiche nel campo dell'industria e della medicina, alcune delle quali già normalmente in uso. In medicina, l'esposizione del paziente alla luce in presenza o meno di un eventuale farmaco costituisce una tecnica curativa chiamata fototerapia, normalmente utilizzata per il trattamento di specifiche patologie come l'ittero neonatale⁵. Nel campo dell'energetica, la prospettiva di trasformare efficientemente l'energia solare in energia elettrica massimizzando il rendimento ottenibile da una cella fotovoltaica rappresenta da anni una delle maggiori speranze per la ricerca di una fonte di energia rinnovabile, così da dare impulso ad un'enorme quantità di studi finalizzati al design di materiali, le cui caratteristiche fisico-chimiche ed economicità di produzione siano le migliori a tale scopo. Gli esempi qui presentati costituiscono solo una piccola parte dei possibili processi fotoindotti, ma la loro rilevanza sottolinea l'importanza della fotofisica e della fotochimica, discipline che per l'appunto si occupano della descrizione dei fenomeni derivanti dall'interazione luce-materia.

L'interazione luce-materia si verifica in una determinata porzione della molecola o sistema fotosensibile, solitamente indicata con il nome di cromoforo. Per esempio, nella clorofilla il centro fotosensibile è formato da una struttura porfirinica al centro della quale è coordinato uno ione manganese. Per poter caratterizzare i meccanismi alla base di un fenomeno fotoindotto, è necessario poter caratterizzare a livello molecolare le proprietà chimico-fisiche che determinano i più significativi effetti dell'interazione del corrispondente cromoforo con una specifica radiazione incidente. A tal fine, il principale strumento di cui la fotofisica e la fotochimica possono avvalersi consiste nella chimica teorica ed in particolare nella sua implementazione pratica nella chimica computazionale^{6,7,8}.

In generale i principali fenomeni causati dall'interazione cromoforo-radiazione derivano da una promozione fotoindotta dallo stato elettronico fondamentale ad uno

o più stati elettronici eccitati. Le possibili evoluzioni sperimentate dal sistema a partire da tali stati eccitati costituiscono la fotorisposta del sistema. La chimica teorica, determinando i principali stati elettronici popolati per assorbimento e caratterizzando le corrispondenti superfici di energia potenziale, può conseguentemente prevedere, descrivere ed interpretare i possibili fenomeni fotoindotti in un dato sistema (Fig. 1).

Consideriamo un caso concreto in cui attraverso l'utilizzo della chimica teorica è stato possibile delucidare le caratteristiche fotofisiche e fotochimiche di una determinata molecola.

L'indolo è un composto eterociclico, formato da un anello benzenico ed uno pirrolico fusi insieme. Dal punto di vista fotofisico e fotochimico risulta particolarmente importante in quanto costituisce il cromoforo del neurotrasmettitore serotonina e dell'amminoacido essenziale triptofano. Quest'ultimo viene considerato la principale fonte di emissione in sistemi proteici. Le particolari proprietà di fluorescenza del triptofano, derivanti dalle caratteristiche fotofisiche intrinseche del sistema indolo, dipendendo sensibilmente dall'intorno in cui l'amminoacido si trova, sono utilizzate al fine di ottenere informazioni sulla struttura terziaria delle proteine. Infatti, se la struttura di una proteina contenente triptofano determina che il cromoforo indolo sia esposto alle molecole del solvente, la frequenza da esso emessa per radiazione di fosforescenza

risulterà diversa da quella indotta dalla stessa proteina in una conformazione tale per cui il residuo triptofano si trovi circondato dalla catena proteica.

In base ad uno studio teorico esaustivo sull'assorbimento dell'indolo realizzato da Serrano-Andrés e Roos nel 1996 utilizzando i metodi CASSCF e CASPT2, fu possibile identificare gli stati elettronici maggiormente popolati per assorbimento di radiazione UVA e UVB⁹. Questi ultimi risultarono essere i due stati elettronici di singoletto più bassi in energia, S_1 ed S_2 , classificabili utilizzando la nomenclatura di Platt come gli stati ${}^1L_b\pi\pi^*$ ed ${}^1L_a\pi\pi^*$, rispettivamente¹⁰. Nella geometria di Franck-Condon gli stati ${}^1L_b\pi\pi^*$ ed ${}^1L_a\pi\pi^*$ furono calcolati a 4,43 e 4,73 eV rispetto al minimo dello stato fondamentale, in accordo con i corrispondenti massimi di assorbimento sperimentalmente registrati a 4,37 e 4,77 eV. In base al calcolo dei valori di momento di dipolo per gli stati ${}^1L_b\pi\pi^*$ ed ${}^1L_a\pi\pi^*$ nella geometria di Franck-Condon e nei rispettivi minimi, fu previsto che la posizione energetica dello stato ${}^1L_a\pi\pi^*$ risulti particolarmente sensibile all'ambiente circostante, in quanto tale stato presenta un momento di dipolo notevolmente maggiore rispetto allo stato ${}^1L_b\pi\pi^*$ e allo stato fondamentale^{9,11,12}. Sulla base di questo risultato venne pertanto ipotizzata un'inversione nell'ordine energetico degli stati ${}^1L_b\pi\pi^*$ ed ${}^1L_a\pi\pi^*$ in interni sufficientemente polari, e che tale fenomeno sia il responsabile della diversa radiazione di fluorescenza

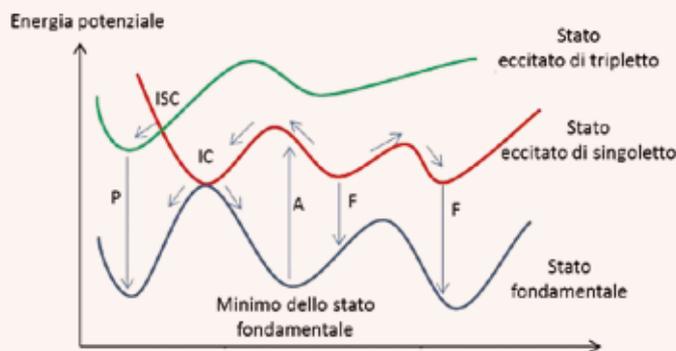


Fig. 1

Superfici di energia potenziale per i diversi stati elettronici di un sistema coinvolti in possibili processi fotoindotti. Gli acronimi presenti in figura si riferiscono rispettivamente a: A, assorbimento; IC, conversione interna; ISC, incrocio intersistema; F, fluorescenza; P, fosforescenza



registrata in sistemi proteici contenenti triptofano, dipendendo dalla conformazione spaziale assunta dalla proteina.

Sperimentalmente, il rendimento di fluorescenza registrato per il sistema indolo in seguito all'interazione con una radiazione di lunghezza d'onda pari a 257,2 nm (4,81 eV) è uguale a 0,103¹³. Inoltre, questo già basso valore diminuisce drasticamente all'aumentare dell'energia di eccitazione data alla molecola¹⁴. Tale comportamento sperimentale venne inizialmente spiegato da una serie di studi realizzati da Sobolewski e Domcke tra il 1999 ed il 2007^{15,16,17}, i quali, utilizzando diversi metodi computazionali come il CASSCF ed il metodo CC2, caratterizzarono un meccanismo di decadimento non-radiativo la cui attivazione comporta la conversione interna dagli stati $^1L_b\pi\pi^*$ ed $^1L_a\pi\pi^*$ ad uno stato dissociativo di carattere parzialmente Rydberg attraverso il raggiungimento di un'intersezione conica situata a circa 5,00 eV rispetto al minimo dello stato fondamentale. La necessità di raggiungere tale regione di degenerazione situata a circa 0,60 e 0,20 eV rispetto agli stati $^1L_b\pi\pi^*$ ed $^1L_a\pi\pi^*$ nella geometria di Franck-Condon, comporta conseguentemente il superamento di una barriera energetica, la quale venne relazionata con il basso ma non nullo valore di rendimento di fluorescenza registrato per eccitazione a 257,2 nm, e con il trend sperimentalmente osservato del rendimento di fluorescenza all'aumentare dell'energia fornita al sistema.

Nel 2010 uno studio teorico-sperimentale sugli stati vibronici dell'indolo caratterizzò la presenza di un'intersezione conica tra lo stato $^1L_b\pi\pi^*$ e lo stato $^1L_a\pi\pi^*$, provando in tal modo la possibilità di conversione interna tra questi stati^{18,19}. Nonostante gli importanti risultati forniti dai diversi lavori qui brevemente presentati, fu solo nel 2011 che, grazie anche all'efficienza di calcolo raggiunta, si realizzò uno studio dell'indolo basato sullo stato dell'arte delle tecniche e dei metodi per caratterizzare computazionalmente la fotofisica e la fotochimica di un sistema, lavorando inoltre senza imporre nessuna restrizione geometrica alla molecola²⁰. Previamente infatti, nella maggior parte degli studi effettuati il sistema veniva mantenuto piatto imponendo simmetria C_s . Utilizzando il protocollo CASSCF/CASPT2 e basandosi sui principi del "photochemical reaction

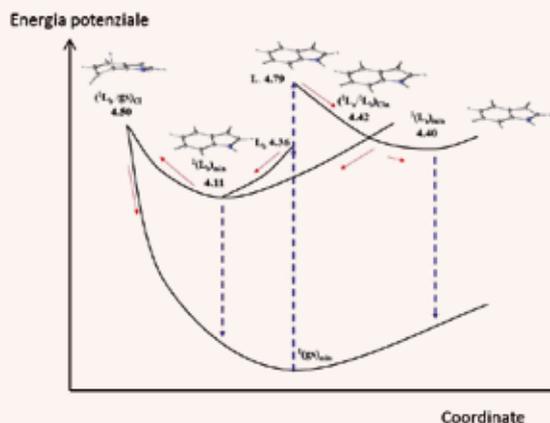


Fig. 2

Schema globale della fotofisica e fotochimica teoricamente caratterizzata per il sistema indolo in seguito ad assorbimento di radiazione UVA e UVB

path approach"⁸ attraverso il calcolo dei corrispondenti cammini di minima energia, fu possibile individuare e descrivere i decadimenti caratteristici degli stati $^1L_b\pi\pi^*$ ed $^1L_a\pi\pi^*$ (Fig. 2). In particolare venne determinata un'intersezione conica tra gli stati $^1L_b\pi\pi^*$ ed $^1L_a\pi\pi^*$ facilmente accessibile lungo il cammino di disattivazione dello stato $^1L_a\pi\pi^*$. Inoltre fu possibile caratterizzare un nuovo decadimento non radiativo anch'esso responsabile del basso rendimento di fluorescenza registrato per il sistema, dovuto alla presenza di un'intersezione conica tra lo stato $^1L_b\pi\pi^*$ e lo stato fondamentale. Tale regione di degenerazione, caratterizzata da una forte distorsione della planarità del sistema, sottolinea l'importanza di aver operato in assenza di restrizioni di simmetria. Oggi giorno il cromoforo indolo continua a suscitare interesse nell'ambito scientifico, come dimostra il lavoro teorico pubblicato nel 2014 dal gruppo di Marco Garavelli sulla spettroscopia 2D del sistema²¹.

Come dimostrato nel caso dell'indolo, la chimica teorica riveste sicuramente un ruolo chiave per la fotofisica e la fotochimica, fornendo gli strumenti necessari per la caratterizzazione dei corrispondenti meccanismi fotoindotti a livello molecolare. In questi anni è stato possibile osservare come i progressi nel campo della comprensione dei processi fotoindotti abbiano seguito i progressi delle tecniche e dei metodi computazionali. Un esempio particolarmente

significativo è dato dall'implementazione della decomposizione di Cholesky per il calcolo degli integrali bielettronici^{22,23,24}, la quale ha permesso di diminuire notevolmente i tempi di calcolo, e conseguentemente ha reso possibile lo studio di sistemi sempre più complessi. La riduzione dello sforzo computazionale che mantenga allo stesso tempo un elevato grado di accuratezza costituisce da sempre uno dei maggiori obiettivi della chimica teorica e computazionale, particolarmente importante nel campo della fotofisica e fotochimica, dove il tipo di analisi teorico richiesto, come per esempio la ricerca di intersezioni coniche, richiede l'utilizzo di metodi particolarmente costosi. Tale necessità ha portato all'ideazione di nuovi metodi per lo studio della struttura elettronica, come ad esempio il metodo formulato nel nostro laboratorio e basato sul concetto di "disentangled natural orbitals". Questo approccio, unendo il carattere multiconfigurazionale del metodo CASSCF con la semplicità e la capacità di trattare la correlazione dinamica degli algoritmi DFT, si prevede possa fornire risultati comparabili a quelli ottenibili a livello CASPT2 ad un prezzo decisamente inferiore.

Risulta infine significativo sottolineare come lo studio dell'interazione radiazione-materia non solo catalizzi da tempo lo sviluppo della chimica computazionale, ma che inoltre costituisca un campo in cui le basi della chimica teorica vengono messe alla prova. Basti solo pensare all'importanza che

rivestono per la fotofisica e la fotochimica le intersezioni coniche (regioni nelle quali l'ampiamente utilizzata approssimazione di Born-Oppenheimer non risulta valida), o al ruolo giocato dagli incroci intersistema (conversioni interne tra stati aventi differente simmetria di spin), i quali non sarebbero prevedibili senza includere nell'hamiltoniano il termine relazionato all'accoppiamento spin-orbita.

BIBLIOGRAFIA

- ¹H.R. Horton *et al.*, in Principles of Biochemistry, Prentice Hall, Upper Saddle River, 1996, p. 435.
- ²R.A. Mathies, J. Lugtenburg, in Molecular Mechanism of Vision, Elsevier, New York, 2000, Vol. 3, p. 55.
- ³J. Cadet, P. Vigny, in Bioorganic Photochemistry, H. Morrison (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990, Vol. 1, p. 1.
- ⁴A. Giussani *et al.*, *J. Phys. Chem B*, 2013, **117**, 1999.
- ⁵R. Bonnett, in Chemical Aspects of Photodynamic Therapy, Gordon and Breach Science, Amsterdam, 2000.
- ⁶M. Merchán, L. Serrano-Andrés, in Computational Photochemistry, 1st Ed., M. Olivucci (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2005, vol. 16, p. 35.
- ⁷M.A. Robb *et al.*, in Reviews in Computational Chemistry, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Eds.), Wiley-VCH, New York, 2000, Vol. 15, p. 87.
- ⁸A. Giussani *et al.*, *Top. Curr. Chem.*, 2013, DOI 10.1007/128_2013_501.
- ⁹L. Serrano-Andrés, B.O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 185.
- ¹⁰J.R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 489.
- ¹¹A.C. Borin, L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys.*, 2000, **262**, 253.
- ¹²L. Serrano-Andrés, A.C. Borin, *Chem. Phys.*, 2000, **262**, 267.
- ¹³N. Glasser, H. Lami, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 6526.
- ¹⁴P. Ilich, *Can. J. Spectrosc.*, 1987, **67**, 3274.
- ¹⁵A.L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **315**, 293.
- ¹⁶A.L. Sobolewski *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1093.
- ¹⁷A.L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 11725.
- ¹⁸C. Brand *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4968.
- ¹⁹J. Küpper *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 4980.
- ²⁰A. Giussani *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 4088.
- ²¹A. Nenov *et al.*, *Comput. Theoret. Chem.*, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2014.03.031>
- ²²T.B. Pedersen *et al.*, *Theor. Chem. Acc.*, 2009, **124**, 1.
- ²³F. Aquilante *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 194106.
- ²⁴F. Aquilante, T.B. Pedersen, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **449**, 354.

The Role of Theoretical Chemistry in Photophysics and Photochemistry

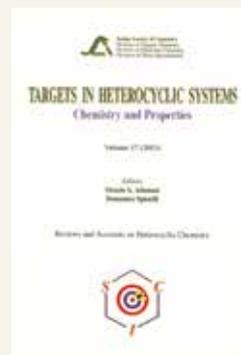
Photophysics and photochemistry are two important scientific disciplines dealing with the interaction of light with matter. Several fundamental biological processes, as for example photosynthesis and the mechanisms of vision, are studied in these disciplines. In the present contribution, the key role played by theoretical chemistry, and by its implementation in computational chemistry, for the description, characterization and comprehension of photoinduced phenomena is discussed. As a significative example the study of the photophysics and photochemistry of the indole molecule, which is the chromophore of the essential amino acid tryptophan, is presented.

ANGELO GIUSSANI - FRANCESCO AQUILANTE
MARCO GARAVELLI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

ANGELO.GIUSSANI2@UNIBO.IT

Libri e riviste SCI



Targets
in Heterocyclic
Systems
Vol. 17

È uscito il 17°
volume
della serie "Targets
in Heterocyclic
Systems", a cura di
Orazio A. Attanasio
e Domenico
Spinelli.

Sono disponibili anche i volumi 1-16 della serie

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
 - G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
 - AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
 - AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)
- Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:
- ChemPubSoc Europe Journal
 - Chemistry A European Journal
 - EURJOC
 - EURJIC
 - ChemBioChem
 - ChemMedChem
 - ChemSusChem
 - Chemistry Open
 - ChemPubSoc Europe Sister Journals
 - Chemistry An Asian Journal
 - Asian Journal of Organic Chemistry
 - Angewandte Chemie
 - Analytical & Bioanalytical Chemistry
 - PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a manuela.mostacci@soc.chim.it

PLUG&PURIFY

LA FILTRAZIONE DIVENTA UN GIOCO DA RAGAZZI.



CECASORB™ 20H

PORTATA DI TRATTAMENTO	60 m ³ /h
LETTO DI CARBONE ATTIVO	18 m ³
DIMENSIONI	2.500 mm x 2.750 mm x 7.050 mm
APPLICAZIONI	Potabilizzazione, decolorazione e processi di purificazione. Trattamento acque reflue.

Il filtro mobile a carbone attivo CECASORB™ 20H è il sistema rapido e sicuro per la purificazione dell'acqua. Scelta la soluzione noleggio, l'unità modulare filtrante è installata già carica sul sito del cliente, azzerando i costi di investimento e permettendo uno start-up semplice e immediato. Esausto il carbone, CECA lo riattiva ecologicamente nei suoi impianti e sostituisce l'intero filtro mediante un comodo servizio navette. Plug&Purify è il servizio di installazione, riattivazione e sostituzione dei filtri pulito e affidabile. Leader sul mercato. Serve altro?

CECA
ARKEMA GROUP

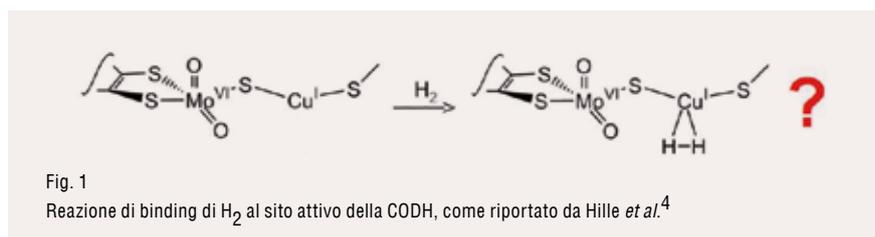
Impianto di riattivazione
Via Malon 2
37048 Legnago (VR) Italy
Customer service:
Tel +39 0292919216
Fax +39 0292162032

www.actcarbone.com
sales-ceca.italy@ceca.it

ATTIVAZIONE DI H₂ IN ENZIMI Cu/Mo-DIPENDENTI: UNO STUDIO TEORICO

LA CO-DEIDROGENASI Cu/Mo-DIPENDENTE È UN ENZIMA IN GRADO DI LEGARE ED OSSIDARE NON SOLO LA MOLECOLA DI CO, MA ANCHE L'IDROGENO MOLECOLARE. NEL NOSTRO LABORATORIO, È STATO CONDOTTO UNO STUDIO TEORICO CHE HA PERMESSO DI DIMOSTRARE CHE LA GEOMETRIA DI COORDINAZIONE RECENTEMENTE PROPOSTA PER IL SITO ATTIVO LEGATO AD H₂ NON È IN REALTÀ ACCESSIBILE. GLI SFORZI DA NOI COMPIUTI PER UNA PLAUSIBILE ASSEGNAZIONE STRUTTURALE DI TALE FORMA DELL'ENZIMA SONO QUI ILLUSTRATI E DISCUSSI

La monossido di carbonio deidrogenasi (CODH) espressa da *Oligotropha carboxidovorans* è un metallo-enzima contenente ioni rame e molibdeno, entrambi indispensabili alla proteina per esercitare le proprie funzioni catalitiche. L'ossidazione enzimatica del monossido di carbonio a CO₂ è una reazione importante dal punto di vista ambientale, perché è responsabile della rimozione di 2x10⁸ tonnellate di CO dall'atmosfera ogni anno¹. Un altro aspetto rilevante della chimica di questa classe di enzimi, e molto sorprendente, è che la CODH di *O. carboxidovorans* è in grado di legare ed ossidare l'idrogeno molecolare, in presenza di un opportuno mediatore redox². Tale metallo-enzima quindi si affianca ad altri - le idrogenasi³ - che si sono evoluti specificamente per catalizzare l'ossidazione reversibile dell'idrogeno molecolare; nel complesso, questo gruppo di enzimi rappresenta un paradigma importante in vista della progettazione di catalizzatori eco-compatibili di nuova generazione per la produzione e l'utilizzo di H₂. Va infatti ricordato che l'idrogeno molecolare (H₂) è oggi considerato tra i migliori candidati per lo sviluppo di un nuovo mercato dell'energia che sia al contempo ecologico ed economicamente vantaggioso. Infatti, la combustione di H₂ libera esclusivamente vapore acqueo, mentre i carburanti tradizionali di tipo minerale sono ben noti per il loro elevato impatto ambientale. Tuttavia, va ribadito che lo sviluppo di una "economia a idrogeno" non può prescindere



dalla ricerca di nuovi processi sostenibili ed eco-compatibili per produrre in modo efficiente l'H₂ e per utilizzare efficacemente l'energia chimica in esso contenuta.

Nel presente articolo, ci concentreremo sullo studio teorico della reattività e delle caratteristiche spettroscopiche della CODH di *O. carboxidovorans* esposta ad H₂. Più specificamente, l'obiettivo del nostro studio è quello di ottenere una migliore comprensione della natura dell'interazione fra l'idrogeno molecolare e l'enzima, con particolare riferimento al modo di coordinazione di H₂ al centro rame presente nel sito attivo. La possibilità che il legame di tale substrato avvenga a livello dello ione molibdeno è infatti stata esclusa dal recente lavoro sperimentale di due ricercatori dell'Università della California, Jarett Wilcoxon e Russ Hille⁴: essi hanno dimostrato che la sostituzione dello ione Cu^I con Ag^I abbatte completamente la reattività dell'enzima verso l'H₂, ma non quella verso il monossido di carbonio. Inoltre, i risultati di spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica (EPR) hanno permesso ai medesimi autori di evidenziare

che la formazione di un addotto legato all'H₂ si accompagna alla comparsa di uno spettro caratterizzato dai seguenti valori di *g*: 2,0127, 1,9676, 1,9594. L'analisi spettroscopica ha inoltre evidenziato significativi valori di accoppiamento iperfine a livello dello ione rame (A₁=169,13 MHz, A₂=200,28 MHz, A₃=170,23 MHz), e di due atomi di idrogeno (in quest'ultimo caso, A₁=80 MHz, A₂=20 MHz, mentre A₃ assume valori distinti per i due atomi: 120 o 130 MHz)⁴. Sulla base di tali risultati sperimentali, i ricercatori californiani hanno ipotizzato che H₂ si possa legare allo ione Cu^I formando un addotto come quello rappresentato schematicamente in Fig. 1.

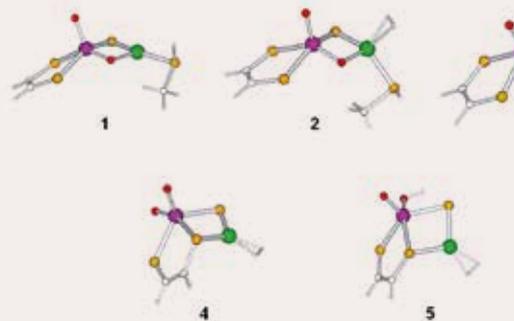
I suddetti risultati sperimentali e le ipotesi elaborate da Wilcoxon ed Hille ci hanno condotto a considerare, in prima battuta, l'ottimizzazione di geometria dell'addotto tra H₂ e CODH (Fig. 1); tale calcolo è stato condotto utilizzando la teoria del funzionale di densità (DFT), al livello di teoria BP86/def2-TZVP^{5,6,7}, con e senza correzioni per introdurre gli effetti della dispersione. Si noti che nel prosieguo si farà esplicito riferimento ai risultati ottenuti a livello BP86/def2-



TZVP, senza correzioni relative alle forze di dispersione; in ogni caso, i risultati ottenuti da calcoli che includono tali correzioni forniscono un quadro assolutamente sovrapponibile a quanto di seguito descritto. Sorprendentemente, la prima delle ottimizzazioni di geometria condotte ha dimostrato che un complesso dell' H_2 come quello mostrato in Fig. 1 non corrisponde ad un minimo sulla superficie di energia potenziale del modello DFT. In altre parole, la molecola di H_2 si distacca dallo ione rame nel corso della minimizzazione di energia del sistema. Questo risultato ci ha spinto a considerare quale evento possa favorire l'attacco di H_2 al centro Cu^I . Poiché fenomeni di protonazione di gruppi basici a livello del sito attivo dell'enzima sono stati proposti in letteratura⁸, abbiamo considerato la possibilità che il legante tiolato coordinato dallo ione rame assuma la forma di tiolo. La struttura ottimizzata di tale modello è rappresentata in Fig. 2 (modello 1). In 1, si può notare come uno degli ossidi legati allo ione Mo^{VI} vada a disporsi a ponte tra i due ioni metallici del sito attivo. A partire dalle informazioni strutturali insite nel modello 1, abbiamo considerato la possibilità dell'attacco di H_2 alla forma protonata del sito attivo, e l'ottimizzazione di geometria ha trovato convergenza in corrispondenza di un minimo (modello 2 in Fig. 2) che presenta un legame di coordinazione tra l'idrogeno molecolare e lo ione rame. Un'altra forma plausibile del sito attivo legato all' H_2 è rappresentata dal modello 3, in cui il tiolo si è distaccato dallo ione Cu^I . Le specie 2 e 3 potrebbero essere coinvolte direttamente nel processo catalitico che porta allo splitting di H_2 ; in tale contesto, è importante notare che il sito attivo dell'enzima è posto in prossimità di amminoacidi basici, che sono potenzialmente in grado estrarre protoni dalla sfera di coordinazione dello ione rame nel corso della ciclo di ossidazione dell' H_2 .

Per quanto riguarda lo stato EPR-attivo dell'enzima osservato sperimentalmente, Wilcoxon ed Hille hanno proposto che si tratti di una forma Mo^VCu^I legata all' H_2 . Abbiamo quindi condotto un'ottimizzazione di geometria della forma ridotta del modello 3, ma in tal caso la molecola di idrogeno si stacca dallo ione rame durante l'ottimizzazione di geometria. Tuttavia, l'esplorazione della PES del complesso

Fig. 2
Geometrie DFT dei modelli 1-5; il codice-colore usato per i vari elementi presenti è il seguente:
H, bianco (sfere piccole); C, bianco (sfere di dimensioni intermedie); O, rosso; S, giallo; Cu, verde; Mo, viola



ha mostrato che un riarrangiamento conformazionale di 3 (che conduce al modello 4, vedi Fig. 2), con successiva riduzione mono-elettronica concomitante con uno step di protonazione di uno degli ioni ossido legati allo ione molibdeno dà luogo ad un complesso Mo^VCu^I che è ancora in grado di coordinare una molecola di H_2 (5 in Fig. 2). Il calcolo dei parametri EPR di tale modello (valori di g calcolati: 1,953, 1,971, 2,003) evidenzia una riproduzione soddisfacente del dato sperimentale (*vide supra*). Anche i valori di accoppiamento iperfine calcolati, qui non esplicitamente riportati, riproducono in maniera soddisfacente i risultati degli esperimenti pubblicati in letteratura. I risultati teorici sono quindi compatibili con la formazione di un complesso di H_2 paramagnetico che presenta due leganti solfuro a ponte tra gli ioni metallici. Tale assegnazione strutturale trova ulteriore sostegno dal fatto che un modello analogo a 5, in cui però il centro Cu^I sia sostituito da Ag^I , non è legato: in altre parole, la molecola di H_2 si distacca dallo ione Ag nel corso dell'ottimizzazione. Ciò è in accordo con il dato sperimentale che dimostra come tale sostituzione nel sito attivo inibisca la via di ossidazione dell' H_2 da parte dell'enzima (*vide supra*).

I risultati qui riassunti potranno avere rilevanza non solo per una migliore caratterizzazione della relazione struttura-proprietà della CODH di *O. carboxidovorans*, ma anche per i futuri sforzi volti alla riproduzione della reattività di tale enzima in complessi bio-mimetici di piccolo e medio peso molecolare.

BIBLIOGRAFIA

- ¹G. Moersdorf *et al.*, *Biodegradation*, 1992, **3**, 61.
²B. Santiago, O. Meyer, *FEMS Microbiol. Lett.*, 1996, **136**, 157.

- ³W. Lubitz *et al.*, *Chem. Rev.*, 2014, in corso di pubblicazione.
⁴J. Wilcoxon, R. Hille, *J. Biol. Chem.*, 2013, **288**, 36052.
⁵A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1998, **38**, 3098.
⁶J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822.
⁷F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **18**, 3297.
⁸P.E. Siegbahn, A.F. Shestakov, *J. Comput. Chem.*, 2005, **26**, 888.

H_2 Activation in Cu/Mo-dependent Enzymes: a Theoretical Study

The Cu/Mo-dependent CO dehydrogenase is an enzyme able to bind and oxidize not only the CO molecule, but also H_2 . In our laboratory, we carried out a theoretical study which allowed to demonstrate that a recently proposed coordination geometry of dihydrogen to the protein active site is actually not accessible. Therefore, we spent efforts in order to identify a plausible structural assignment for such substrate-bound form of the enzyme, as discussed in the present article.

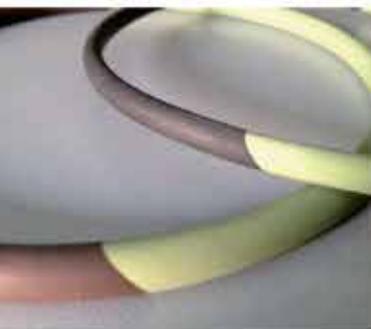
CLAUDIO GRECO¹ - MAURIZIO BRUSCHI¹
GIORGIO MORO² - UGO COSENTINO¹

¹DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELL'AMBIENTE E DEL TERRITORIO E DI SCIENZE DELLA TERRA

²DIPARTIMENTO DI BIOTECNOLOGIA E BIOSCIENZE
UNIVERSITÀ DI MILANO - BICOCCA

CLAUDIO.GRECO@UNIMIB.IT
UGO.COSENTINO@UNIMIB.IT

ORING **VELOCE**



STOCK E PRODUZIONE ORING SENZA STAMPO MEDIANTE VULCANIZZAZIONE A CALDO COLLAUDATA E CERTIFICATA

- PTFE
- NBR
- EPDM
- NEOPRENE®
- SILICONE FDA
- VITON®
- AFLAS 75sh
- INCAPSULATI
FEP, PFA
- KAFLON®



FDA



Dimensioni	ILLIMITATE
Quantità	Anche un solo pezzo per esigenze specifiche e nel caso in cui la quantità sia elevata possiamo produrre anche per stampaggio a compressione tradizionale in più tempo
Costi	Solo il costo dell'o-ring SENZA costi di stampo e attrezzature
Consegna	A magazzino oppure FAST SERVICE o a seconda delle vostre esigenze



FLUORTECNO srl

Via delle Imprese 34 - BREMBATE (BG) - Tel. 035 487 4077 - FT@guastallo.com

ECOMONDO

a mediterranean platform for the sustainable growth

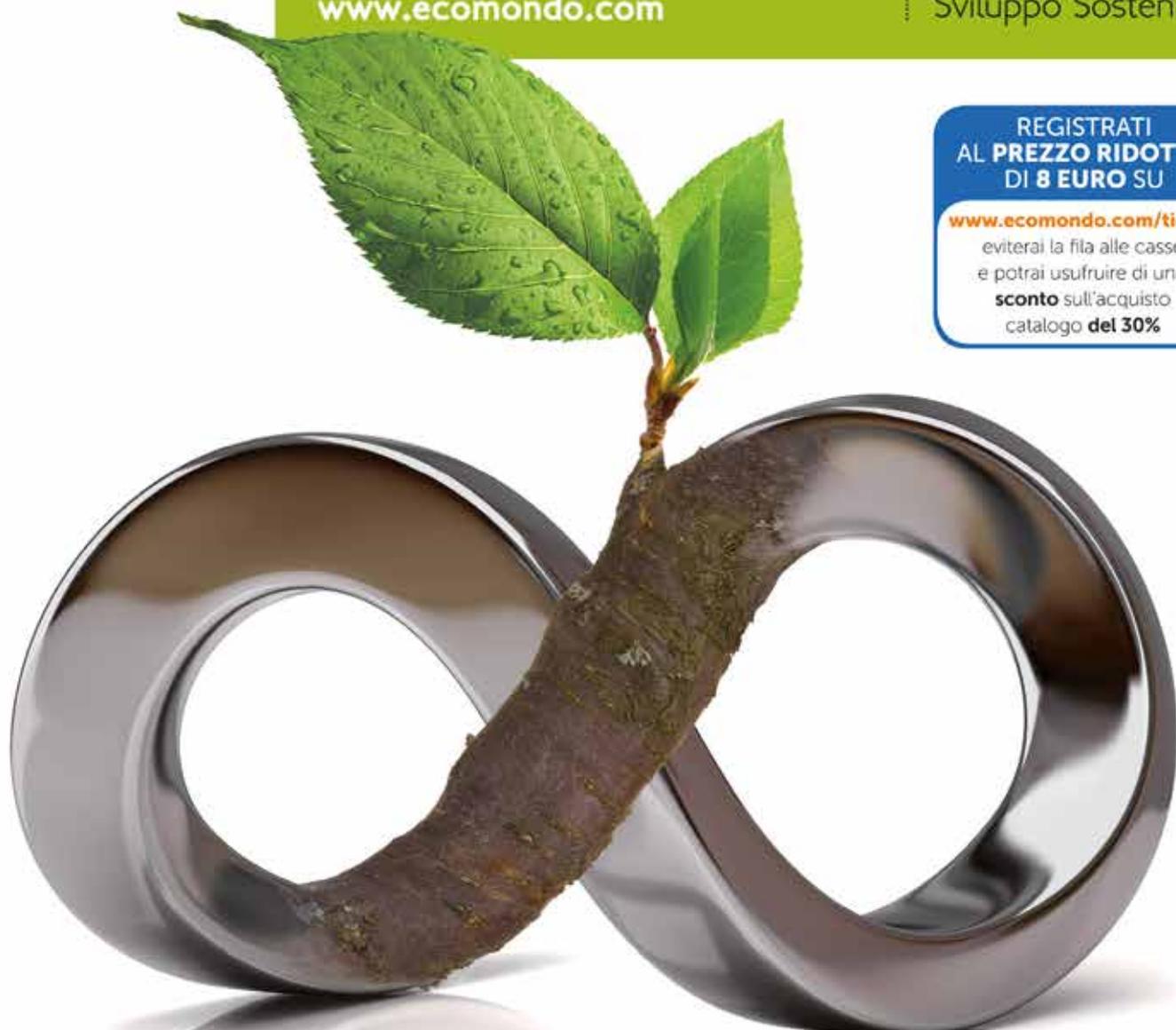
05.08
NOVEMBRE 2014
RIMINI - ITALY
www.ecomondo.com

18ª Fiera
Internazionale
del Recupero
di Materia
ed Energia e dello
Sviluppo Sostenibile

REGISTRATI
AL PREZZO RIDOTTO
DI 8 EURO SU

www.ecomondo.com/ticket

eviterai la fila alle casse
e potrai usufruire di uno
sconto sull'acquisto
catalogo **del 30%**



In contemporanea con

key energy
www.keyenergy.it

Cooperambiente
www.cooperambiente.it

h2rexpo
www.h2rexpo.it

Organizzato da

RiminiFiera
www.rimini.it

Con il patrocinio di

**Ministero del Commercio
Internazionale e Cooperazione**

Ministero dello Sviluppo Economico

Regione Emilia Romagna

UN APPROCCIO SUPRAMOLECOLARE ALLA FOTOSINTESI ARTIFICIALE

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 MULTIELETRONICI INVESTIGATI DAL NOSTRO GRUPPO DI **RICERCA**

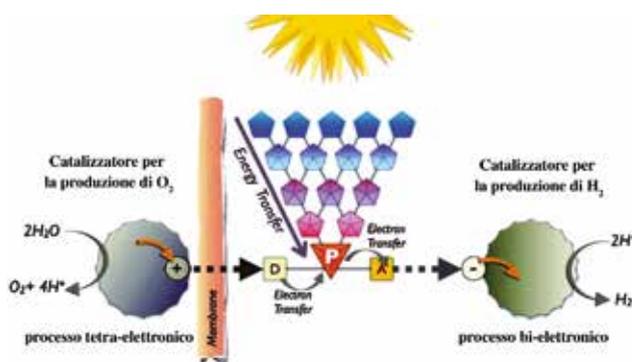


Fig. 1
Struttura schematica di un sistema artificiale per lo splitting fotochimico dell'acqua

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*^{1,2,3,4,5,6}: 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

annuo⁷ 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 infinita¹. 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,

* Conferenza plenaria tenuta in occasione dell'Italian Photochemistry Meeting 2013, Rifreddo (PZ) 28 novembre - 1 dicembre 2013



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 CO₂) o idrogeno molecolare^{5,8}.

La fotosintesi artificiale, preannunciata da alcuni lavori "visionari" di inizio Novecento^{9,10}, è finalmente apparsa una tecnologia realizzabile grazie ad alcuni lavori pubblicati alla fine del secolo scorso da Fujishima e Honda¹¹, Balzani¹², Meyer¹³ e Lehn¹⁴, 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.

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^{15,16,17}. 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 Rifreddo (Potenza) nel novembre 2013. Centri di reazione artificiali per la separazione di carica fotoindotta, studiati dal nostro gruppo anche di recente¹⁸ 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 sono¹⁹: (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

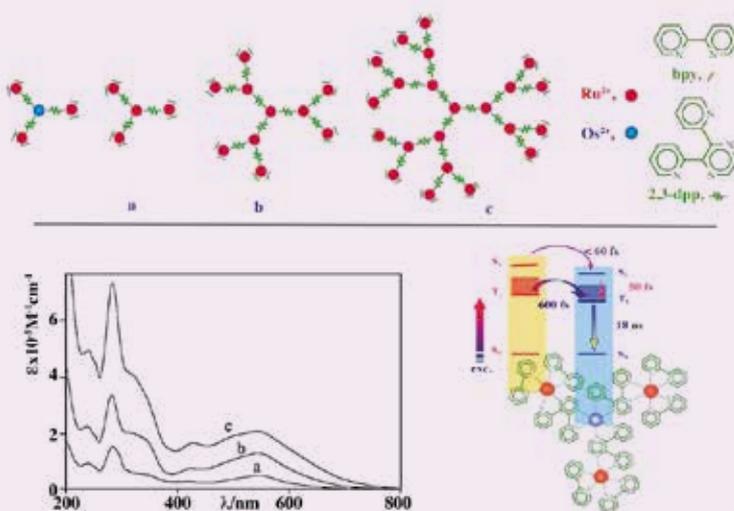


Fig.2

Rappresentazione schematica di alcuni dendrimeri metallici di prima (specie a), seconda (b) e terza generazione (c), loro spettri di assorbimento in acetonitrile, e processi di trasferimento energetico fotoindotto operanti nella specie tetranucleare di prima generazione [Os(μ-2,3-dpp)Ru(bpy)₂]₃⁸⁺, 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

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)^{20,21}. 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)^{22,23} o 21 centri di Ru ed uno (il centrale) di Os(II)²⁴, 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^{22,23,24}, 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)²⁰. 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^{25,26}, 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^{27,28} o con il gruppo sintetico di Paola Bonaccorsi a Messina²⁹, 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



Fig. 3 Sistemi multicromoforici contenenti vari cromofori di tipo bodipy [27-29]

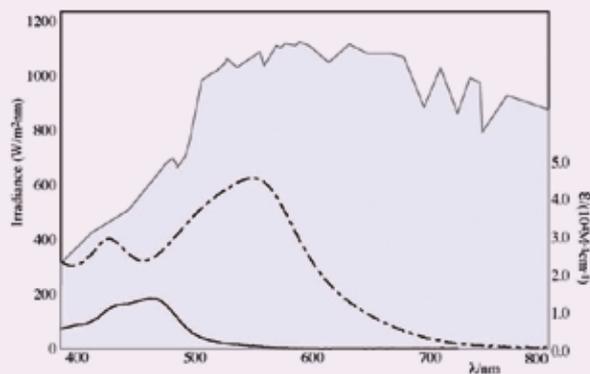


Fig. 4 Paragone tra gli spettri di assorbimento elettronico di [Ru(μ-2,3-dpp)Ru(bpy)₂]³⁺ (linea tratteggiata) e [Ru(bpy)₃]²⁺ (linea continua). Sullo sfondo, lo spettro solare a livello del mare

attraverso un processo a due stadi, illustrato in basso a destra²⁷.

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

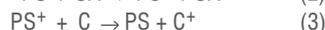
di manganese, non equivalenti, ed uno di calcio, la cui struttura è stata determinata solo da pochi anni^{30,31}. Tale cluster va incontro ad una serie di trasferimenti elettronici fotoindotti successivi, la maggior parte dei quali accoppiati a trasferimenti protonici. L'insieme dei trasferimenti elettronici 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 Kok³²). 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 sacrificali³³.

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 (C⁴⁺), 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

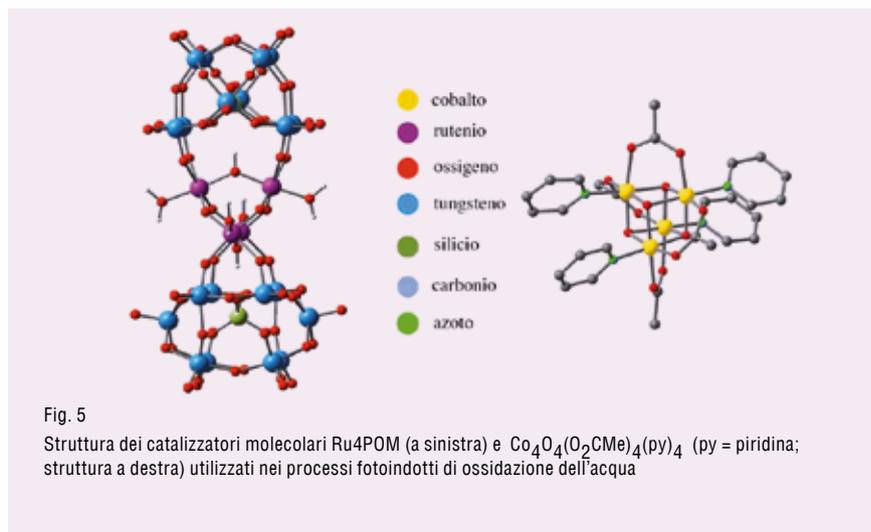


Fig. 5
Struttura dei catalizzatori molecolari Ru4POM (a sinistra) e $\text{Co}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{py})_4$ (py = piridina; struttura a destra) utilizzati nei processi fotoindotti di ossidazione dell'acqua

$[\text{Ru}(\mu\text{-}2,3\text{-dpp})\text{Ru}(\text{bpy})_2]_3^{8+}$ (**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. Il complesso **1** è stato accoppiato con catalizzatori quali nanoparticelle di iridio ossido³⁴ e un polioossometallato contenente un *core* tetrametallico di Ru(IV), con formula $[\text{Ru}_4(\mu\text{O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\nu\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$, detto Ru4POM (vedi Fig. 5), sintetizzato dal gruppo di ricerca di Marcella Bonchio e Andrea Sartorel a Padova³⁵. In particolare, la combinazione di **1** e Ru4POM in un ciclo sacrificale ha permesso di ottenere l'ossidazione fotoindotta dell'acqua a 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

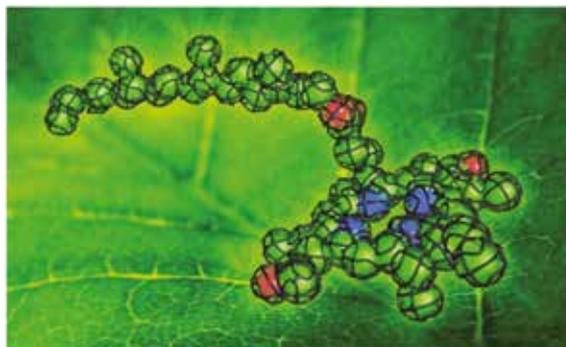
ancora non eguagliato in letteratura utilizzando luce a bassa energia ($\lambda > 500$ nm)³⁶.

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)^{37,38}, 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 Giappone³⁹). 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

¹V. Balzani, N. Armaroli, *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, Wiley, New York, 2010.

²N. Armaroli, V. Balzani, N. Serpone, *Powering Planet Earth: Energy Solutions for the Future*, Wiley, New York, 2012.

³D. Gust *et al.*, *Faraday Disc.*, 2012, **155**, 9.

⁴R. Eisenberg, H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 1697.

⁵D.G. Nocera, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 10001.

⁶Basic 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.

⁷World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability, Publications of United Nations, New York, 2000.

⁸M.W. Kanan *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 109.

⁹G. Ciamician, *Science*, 1912, **36**, 385.

¹⁰M. Calvin, *Acc. Chem. Res.*, 1978, **11**, 369 e riferimenti contenuti.

¹¹A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.

¹²V. Balzani *et al.*, *Science*, 1975, **189**, 852.

¹³S.W. Gersten *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4029.

¹⁴J. Hawecker *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, 1986, **69**, 1990.

¹⁵J.R. Swierk, T.E. Mallouk, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2357.

¹⁶L. Alibabaei *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4133.

¹⁷S. Campagna *et al.*, *Chimica e Industria*, 2012, **94**(6), 88.

¹⁸A. Arrigo *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 818, e riferimenti contenuti.

¹⁹S. Campagna *et al.*, in *Electron Transfer in Chemistry*, Vol. 5, V. Balzani (Ed.), VCH-Wiley, Weinheim, 2001, 186.

²⁰V. Balzani *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 1998, **31**, 26.

²¹S. Serroni *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, **30**, 367, e riferimenti contenuti.

²²S. Serroni *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 1493.

²³S. Campagna *et al.*, *Chem. Eur. J.* 1995, **1**, 211.

²⁴S. Serroni *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 1227.

²⁵J. Andersson *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **386**, 336.

²⁶J. Larsen *et al.*, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 2643.

²⁷S. Diring *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6108.

²⁸T. Bura *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 8900.

²⁹P. Bonaccorsi *et al.*, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10550.

³⁰K.N. Ferreira *et al.*, *Science*, 2004, **303**, 1831.

³¹Y. Umena *et al.*, *Nature*, 2011, **473**, 55.

³²B. Kok *et al.*, *Photochem. Photobiol.*, 1970, **11**, 2725.

³³F. Puntoriero *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2594.

³⁴G. La Ganga *et al.*, *Dalton Trans.*, 2009, 9997.

³⁵A. Sartorel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5006.

³⁶F. Puntoriero *et al.*, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4725.

³⁷G. La Ganga *et al.*, *Faraday Disc.*, 2012, **155**, 177.

³⁸S. Berardi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11104.

³⁹www.artificial-photosynthesis.net/icarp2014.

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.

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



Gas Cromatografo PGC5000A: lo controlli con il tocco di un dito. Measurement made easy.



PGC5000A Touch Screen
Master Controller

Il nuovo Master controller PGC5000A, touchscreen, è così facile da usare che potrete controllarlo con il semplice tocco di un dito. Parte integrante dell'esclusiva piattaforma multi-forno, il sistema di analisi PGC è adatto per qualsiasi tipo di misura nell'industria chimica, petrolchimica e nelle raffinerie. La nuova interfaccia uomo-macchina consente una rapida e semplice integrazione e messa in servizio del gas cromatografo e facilita le operazioni di controllo ordinario assicurando l'ottimizzazione dell'impianto. Il PGC5000A Master controller garantisce la massima affidabilità e precisione di misura assieme alla generale riduzione dei costi di installazione, gestione e manutenzione. Visita il sito www.abb.it/measurement

ABB SpA
Measurement Products
Analytical Measurement
Tel. +39 02 2414.8632
sistemi.analisi@it.abb.com

Power and productivity
for a better world™



THE JOURNEY OF THE PHOTON: PHOTO-PHYSICS AND FLUORESCENCE INSTRUMENTATION



SPECTROCHEMICAL ANALYSIS IS ONE OF THE MOST SENSITIVE AND POWERFUL TOOLS FOR US TO USE IN UNDERSTANDING THE ENVIRONMENT AROUND US. ONE OF THE TECHNIQUES IS OPTICAL SPECTROSCOPY WHICH INVOLVES THE INTERACTION OF OPTICAL ELECTROMAGNETIC RADIATION WITH MATTER AND OFTEN THIS REQUIRES THE MEASUREMENT OF ABSORPTION OR EMISSION OF LIGHT. THE INSTRUMENTATION FOR SUCH MEASUREMENT SYSTEMS INVOLVES MANY SKILLS INCLUDING, OPTICS MECHANISM, ELECTRONICS, SIGNAL PROCESSING AS WELL AS SOFTWARE

Even in the 1850s, as optical measurements and instrumentation were beginning to expand dramatically in capability and acceptance, it was realised that a thorough knowledge of the instrument operation and its characteristics was required in order to interpret the measurements correctly. Robert Bunsen famously said: "A chemist who is not also a physicist is nothing at all". His meaning was that a physical knowledge is required to understand many processes and measurements and by understanding these a chemist can ensure he is making "true" measurements, of course this statement applies to all scientists and not just chemists!

In thinking about optical spectroscopy measurements there are essentially four types as described in Tab. 1.

Luminescence spectroscopy is the optical spectroscopy technique described further along with the instrumentation requirements and errors associated with it. Luminescence can be divided into many forms determined

by the mode from which the light is generated, see Tab. 2.

One of the most popular techniques is photoluminescence, of which fluorescence and phosphorescence are special cases that are very commonly used for analytical purposes. Both derive from absorption of radiation to generate a luminescence from:

- fluorescence: "spontaneous emission of radiations (luminescence) from an excited molecular entity with retention of spin multiplicity";

- phosphorescence: "phenomenological, term used to describe long-lived luminescence. In mechanistic photochemistry, the term designates luminescence involving a change in spin multiplicity, typically from triplet to singlet or vice versa. (Note: e.g. the luminescence from a quartet state to a doublet state is also phosphorescence)".

Luminescence observation has been reported for several centuries (Tab. 3) but it was not until 1852 when Sir George Gabriel Stokes made

his now famous experiment using quinine water and observed a shift in colour from the excitation to the emission light that the phenomena of fluorescence was first termed. About eighty years later Perrin and Jabłonski explained the phenomenon using quantum theory and presented the now universally used Perrin-Jabłonski energy level diagram to explain the process of fluorescence and phosphorescence, Fig. 1.

The importance of luminescence measurements over absorption measurement is in its intrinsic sensitivity. The reason for this is that a luminescence signal emanates from a low background signal. Where - as an absorption the signal is often a small change - a large signal offset. An example of this is the dilution experiment of Alexa 488 a commonly used fluorescence probe for biological studies. In Fig. 2 this experiment demonstrates that a 40,000 times dilution sample still yields a concentration measurement of skill and a signal-to-noise ratio better than 15:1. The

* Conferenza plenaria tenuta in occasione dell'Italian Photochemistry Meeting 2013, Rifreddo (PZ) 28 novembre - 1 dicembre 2013



Tab. 1
Types of optical spectroscopy

Method	Measured Quantity	Examples
Absorption	Absorbance or the ratio of transmitted to incident radiant power, $A = -\log(P/P_0)$	Atomic absorption UV-VIS molecular absorption IR absorption
Emission	Radiant power of emission, P_e	ICP and DCP emission, spark emission, laser-induced breakdown emission flame emission, DC arc emission
Luminescence	Radiant power of luminescence, P_l	Molecular fluorescence and phosphorescence, chemi- and bio-luminescence, atomic fluorescence
Scattering	Radiant power of scattering, P_s	Molecular fluorescence and phosphorescence, chemi- and bio-luminescence, atomic fluorescence

Tab. 2
Types of luminescence

External influence	Luminescence type
Chemical reaction	Chemi-luminescence
Biochemical reaction	Bio-luminescence
Electrical discharge (recombination of ions and electrons at an electrode)	Electro-luminescence
Interaction with accelerated electrons	Cathodo-luminescence
High temperature	Thermo-luminescence
Absorption of radiation	Photo-luminescence • fluorescence • phosphorescence

Tab. 3
A brief summary of fluorescence before “quantum theory”

Year	Scientist	Observation / Achievement
1565	N. Monardes	Emission of light by infusion of wood (<i>Lignum nephriticum</i>), first observation for fluorescence
1600's	Cascariolo/ Licetus	Studies of Bolognese Stone, first detailed observation of phosphorescence and non-thermal light emission
1833	D. Brewster	Emission for chlorophyll and fluorspar crystals
1833	J. Herschel	Quinine bisulphate (epipolic dispersion)
1842	E. Becquerel	First statement of $\lambda_{em} > \lambda_{exc}$ (calcium sulphate studies by UV exc.)
1852/3	G.G. Stokes	Emission of quinine sulfate solution by UV light (irrefrangibility of light), then the introduction of the term “fluorescence”
1888	E. Weidemann	Introduction of the term “luminescence”
1905/10	E.L. Nicols, E. Merrit	First fluorescence excitation spectrum of a dye. Mirror symmetry between ABS and EM spectra
1919	O. Stern & M. Volmer	Relationship of fluorescence quenching
1922/24	S.I. Vavilov	Exc wavelength independence of fluorescence quantum yield First determination of fluorescence yield of dye solution

Tab. 4
Types of optical spectroscopy

Type	Method
Excitation Scan	Select emission wavelength and pass band, λ_{em} , $\Delta\lambda_{em}$ and hold fixed Select excitation pass band, $\Delta\lambda_{exc}$ Scan excitation monochromator across excitation spectral region of interest
Emission Scan	Select excitation wavelength and pass band, λ_{exc} , $\Delta\lambda_{exc}$ and hold fixed Select emission pass band, $\Delta\lambda_{em}$ Scan emission monochromator across emission spectral region of interest
Synchronous Scan	Select excitation and emission pass bands, $\Delta\lambda_{exc}$ and $\Delta\lambda_{em}$ Select wavelength offset between excitation and emission wavelengths, $\Delta\lambda$ Scan excitation and emission monochromators in synchronization with the offset $\Delta\lambda$
Excitation-Emission Matrices	Select excitation and emission pass bands, $\Delta\lambda_{exc}$ and $\Delta\lambda_{em}$ Scan emission spectra (over a spectral range) as a function of excitation wavelength

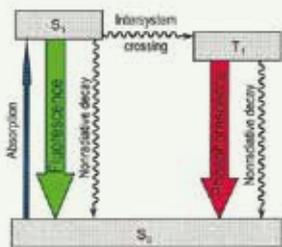


Fig. 1
Perrin-Jablonski Diagram, 1935, from Valour and Bereran-Santos, 2013

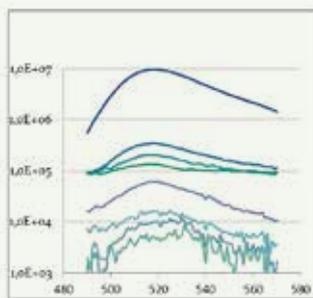


Fig. 2
Alexa 488 dilution study. 40,000 time dilution and still a fluorescence s/n >15:1

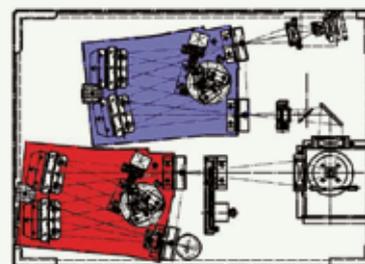


Fig. 3
Typical fluorimeter components layout

corresponding absorption measurement is unmeasurable after a five times dilution from stock!

Luminescence measurement offers a range of measurements possibilities that allows measurements to be made that can sensitively probe molecular behaviour and the associated micro-environments. As a result such measurements have become common place in many labs ranging from chemistry, physics, electronics, biochemists, environmental as well as quality control application. All of these application areas and measurements need careful measurement practice as well as detailed evaluation of correction factors and instrumentation artefacts.

All luminescence steady state measurements make a measure of the emission intensity from a sample. There are four main types of scan commonly used (Tab. 4), and these form the basis of other more complex measurements. Getting these correct as well as ensuring suitable correction files in the key to success. All fluorimeters comprise key components, such as: an excitation source, wavelength selection devices for both excitation and emission channels as well as a beam directing optics and detectors for monitoring signals. A typical layout is presented in Fig. 3.

- In a ideal fluorimeter one would like to have:
- extremely sensitive, and no noise signals;
 - measures excitation and emission spectra, i.e. the photon flux emitted at each wavelength;
 - not sensitive to interfering signals e.g. Raman, Rayleigh scattering, straylight, fluorescence from solvents, etc.;
 - measures the "true spectra" of the sample that is corrected for the non-uniform spectral

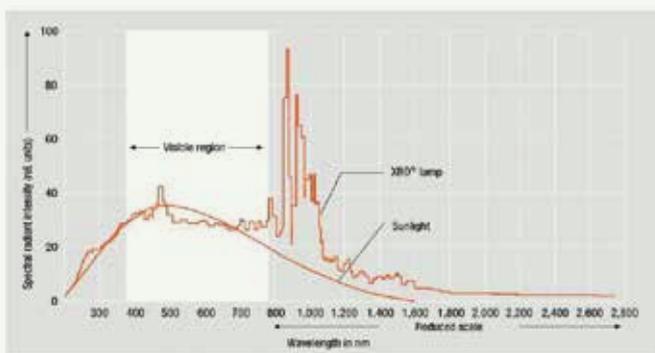


Fig. 4
Typical Xenon lamp emission spectrum, from Osram, New Technology and Applications, 2008

output of light sources and wavelength dependent efficiency of monochromators and detectors;

- the light source must yield a constant photon output at all wavelengths;
- the monochromator must pass photons of all wavelengths with equal efficiency;
- the monochromator must be independent of polarisation;
- the detectors must detect photons of all wavelengths with equal efficiency.

The reality of any fluorimeter system is in fact quite different! Lamp sources such as Xenon bulbs have their own characteristics spectral output which is non-uniform with wavelength and often has sharp emission spectral features, see for example in Fig. 4. At the same time, the emission signal intensity from the sample is related to the incident excitation power level. As a result it is important to be able to measure the lamp spectral emission in real time and to correct for this as well as possible lamp temporal stability.

Not only do lamps have a wavelength dependent output but the wavelength selection devices like monochromators with diffraction grating also do. Even worse is that the wavelength diffraction efficiency is in fact also polarisation dependent and in some cases caused by Wood's anomalies can fall close to zero response. Thus the combined effect of lamp emission and monochromator response must be very carefully combined instrument design and also method in real-time monitoring (Fig.5).

The normal method of meaning the relative excitation intensity is to pick-off a small amount of light from the excitation cloud and then to measure this using a high-stability silicon UV photodiode.

The analysing or emission channel has a similar yet complimentary spectral transmission problem such that the emission from sample is 'distorted' in measurement by the transmission efficiency of the analysing monochromator and the spectral responsivity



of the measurement detector.

As a result corrected emission spectra should be a standard function in a fluorimeter. Such corrections are usually made using a highly stabilised tungsten lamp under constant current conditions such that emission spectrum is well known and stable. Once this is applied the measurement can be corrected for the monochromator and detector spectral efficiencies.

The application fields of luminescence spectroscopy are very wide indeed. In all cases a detailed understanding of instrument performances and units are essential for ensuring good measurement practice. With this in mind one should also consider what the often-quoted fluorescence units are? In principle they describe the intensity axis of the spectral plot. There is, in fact, no standard definition of what these units are and they are therefore varying from instrument-to-instrument and laboratory-to-laboratory. At the same time it is not common for instruments to be characterised in an absolute and strict radiometric meaning, although relative spectral corrections can be applied. In photon counting type systems it is also necessary to describe the signal level correctly: different user request often the signal in counts (as measured in the defined integration time), as counts per second (as corrected signal for the integration time) and as photon numbers in which either of the former is corrected for photon energy. This is important as by the conversion from counts to photons spectral shifts can occur. As a result it is important to ensure that a correct understanding of the

signal meaning and corrections is available to the user. The measured signal intensities is therefore only relative unless a very full and strict radiometric calibration is made.

There are many non-instrument effects that can affect the quality of fluorescence measurements and these should be controlled as part of the experimental methods and implementation used. Errors can be attributed to all sorts of sources caused by, for example:

- errors in sample concentration
- inner-filter effects
- temperature changes
- lack of pH control
- non-linearity
- wrong or contaminated solvents
- adsorption of sample
- aggregation effects
- overlapping spectral bands
- and so on.

Careful instrument set-up and sample preparations are key to successful, reliable, and repeatable fluorescence measurements and care should be taken at each stage.

REFERENCES

- E.N. Harvey, History of Luminescence, The American Philosophical Society, Philadelphia, 1957.
- B. Nickel, *EPA newsletters*, 1996/97/98, vol. 58, 61, 64.
- B. Valeur, S.N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.*, 2011, **88**, 731.
- B. Valeur, S.N. Berberan-Santos, *Molecular fluorescence: principles & applications 2nd Ed.*, Wiley-VCH, 2013.
- W.L. Wolfe, G.J. Zissis, *The Infrared*

Handbook, Office of Naval Research, 1978.

- J.D. Ingle jr, S.R. Crouch, *Spectro-Chemical Analysis*, Prentice Hall, 1988.
- J.F. James, R.S. Sternberb, *The Design of Optical Spectrometers*, Chapman & Hall Ltd., 1969.
- J. James, *Spectrograph Design Fundamentals*, Cambridge University Press, 2007.
- C. Palmer, *Diffraction Grating Handbook*, 6th Ed., The Grating Lab, Newport Corp., 2005.
- S. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.*, 2007, **79**(3), 293.
- Technical Notes: Optical Spectroscopy Methods, *EPA Newsletter*, 83, 2012; Light Sources and Wavelength Discriminators, *EPA Newsletter*, 84, 2013.
- Standardisation & Quality Assurance in Fluorescence I, *Techniques*, U. Resch-Genger (Ed.), Springer-Verlag, 2008.

Il viaggio del fotone: foto-fisica e strumentazione per fluorescenza

L'analisi spettrochimica è uno degli strumenti più sensibili e potenti da utilizzare nella comprensione dell'ambiente che ci circonda. Una delle tecniche impiegate è la spettroscopia ottica, che comporta l'interazione della radiazione elettromagnetica ottica con la materia; spesso questo richiede la misurazione di assorbimento o di emissione di luce. La strumentazione per tali sistemi di misura coinvolge molti aspetti tra cui meccanismi ottici, elettronica, elaborazione del segnale così come un software opportuno.

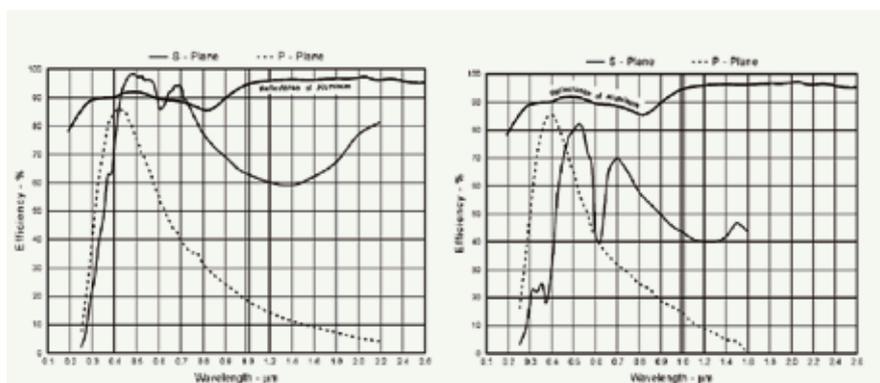


Fig. 5

Typical diffraction grating efficiency curves for 1200 g/mm, 500nm blaze diffraction gratings from different masters and measured under Littrow conditions. Reproduced with kind permission from Richardson Grating Lab, Newport Corporation

JOHN R. GILCHRIST

GILDEN PHOTONICS LTD
CLYDEBANK (UK)

SALES@GILDENPHOTONICS.COM



POLARIS FID analizzatore TOC per Emissioni a Camino, già certificato TUV secondo le normative 12619:1999 e 13526,
è finalmente conforme alla nuova ISO EN 12619:2013



ECOMONDO

the platform for green solutions

RiminiFiera

13^a Fiera Internazionale del
Recupero e Rientro ad Energia e
dello Sviluppo Sostenibile

05.08 NOVEMBRE 2014
RIMINI - ITALY



Vieni a scoprire le nostre novità ad Ecomondo, dal 5 all'8 Novembre 2014 a Rimini Stand D3-118

POLARIS FID: leggero, compatto, ergonomico, sicuro

IL SISTEMA SYNTRONIX DI **BOSCH REXROTH** ALL'INDUSTRIAL TECHNOLOGY EFFICIENCY DAY 2014

UNA DIMOSTRAZIONE DEL CONTRIBUTO DI BOSCH REXROTH AL
RAGGIUNGIMENTO DI UNA MAGGIORE EFFICIENZA ENERGETICA

Nell'ambito dell'Industrial Technology Efficiency Day sull'efficienza energetica per l'industria, Bosch Rexroth ha dato ai partecipanti del suo workshop la possibilità di osservare un vero e proprio simulatore del Syntronix Fcp, permettendo loro di sperimentare in prima persona i vantaggi del sistema in termini di assorbimento energetico e di comfort acustico.

Il convegno ha messo in mostra la necessità degli utilizzatori finali di mettere in campo un vero risparmio energetico focalizzato sulla riduzione dei consumi e reso possibile da una tecnologia più avanzata e dalla cura dei dettagli.

Per poter beneficiare di tale risparmio energetico e quindi poter usufruire dei cosiddetti "certificati bianchi", l'utilizzatore finale si avvale della consulenza di Energy manager interni o di e.g.e. (esperto gestore energia) esterni, i quali hanno il compito di individuare le aree più critiche a livello energetico attraverso l'esecuzione di una "diagnosi energetica".

Come evidenziato dai dati forniti da ANIE durante la plenaria tenutasi nel corso del Convegno ITE, gli elementi che assorbono energia in maniera più significativa sono molte volte i motori elettrici che movimentano le pompe oleodinamiche.

Il sistema **Syntronix** proposto da Bosch Rexroth è in grado di fornire l'energia all'impianto in modo intelligente, somministrando solo quella necessaria alla lavorazione senza spreccarne altra. Si tratta di un sistema scalare sia in taglie che in composizione, che consente

di ottenere la soluzione ottimale a seconda del tipo di applicazione. Syntronix permette infatti di variare la velocità di rotazione della pompa oleodinamica e di parzializzarne la portata in funzione del ciclo di macchina.

I partecipanti del workshop hanno manifestato uno spiccato interesse per questo sistema e per la sua versatilità, presentato da Angelo Masiero e Diego Epis, Product Manager per azionamenti elettrici e pompe oleodinamiche di Bosch Rexroth, in quanto applicabile sia su impianti nuovi che nell'ottimizzazione di quelli esistenti.

Tra i maggiori punti di forza di Syntronix vi sono senz'altro i vantaggi tangibili apprezzabili mediante l'analisi delle varie case-histories e attraverso la possibilità di calcolare a priori il risparmio energetico e di componentistica a bordo dell'impianto. Un ulteriore fattore da non sottovalutare è inoltre la silenziosità di un sistema a risparmio energetico in confronto alla soluzione standard.

Feedback positivi sono infine stati raccolti ancora una volta durante l'esposizione dei tool che Bosch Rexroth utilizza per il dimensionamento dei componenti e la valutazione del risparmio energetico, il tutto saggiamente interpretato grazie alla notevole esperienza sviluppata dal gruppo sul campo.

In foto / Il sistema Syntronix proposto da Bosch Rexroth è in grado di fornire l'energia all'impianto in modo intelligente, somministrando solo quella necessaria alla lavorazione senza spreccarne altra.





NUOVO MISURATORE DI PORTATA MULTIFASE "RADIOACTIVE-FREE" DI **ABB** - MEASUREMENT MADE EASY

IL NUOVO MISURATORE COMPATTO E AD ALTE PRESTAZIONI È IN GRADO DI MISURARE IN TEMPO REALE LE PORTATE DI PETROLIO, GAS E ACQUA NELLE PIÙ DIFFICILI CORRENTI MULTIFASE.

Sesto San Giovanni, 11 settembre, 2014 – ABB, Gruppo leader nelle tecnologie per l'energia e l'automazione lancia il Multi-Phase Flow Meter (MPPM) VIS per la misura in tempo reale della produzione di idrocarburi nel settore Oil and Gas Upstream.

Il Multi-Phase Flow Meter VIS (VEGA Isokinetic Sampling) rappresenta la soluzione ideale per la misura e il monitoraggio delle portate di olio, gas e acqua prodotte in prossimità delle teste pozzo. VIS permette la misura simultanea delle tre diverse fasi

con estrema accuratezza. Il misuratore multiphase è in grado di fornire le stesse informazioni e la stessa accuratezza di misura dei separatori di test convenzionali in un prodotto di dimensioni contenute con un tempo di ritardo pari allo zero e a costi molto inferiori. Il misuratore VIS di ABB è basato su una tecnologia brevettata ed esclusiva, basata sul principio del campionamento isocinetico (isokinetic sampling) che permette il prelievo di una piccola frazione della corrente multifase e la sua successiva separazione nelle diverse fasi, garantendo l'assoluta accuratezza delle singole misure di portata.

Il misuratore multiphase VIS di ABB è stato sviluppato in collaborazione con TEA Sistemi, una società di Pisa impegnata nella ricerca e sviluppo di tecnologie avanzate nel campo dell'Oil and Gas, ed è progettato per soddisfare i più stringenti requisiti del settore. È lo strumento di misura più performante per l'analisi del pozzo, il controllo della produzione e della distribuzione e per una gestione ottimale dei giacimenti. Il misuratore VIS di ABB può operare in tutti i tipi di campi di wet gas, dove la frazione volumetrica di gas (Gas Volume Fraction - GVF) è superiore all'80% e le proprie prestazioni non sono inficiate neanche a fronte delle più difficili condizioni operative. Quando la frazione volumetrica di gas è estremamente alta, le prestazioni di VIS sono ineguagliate. VIS è anche il miglior modo per proteggere gli investimenti in strumentazione a fronte dell'invecchiamento dei giacimenti, dove il GVF tende ad aumentare progressivamente e nei pozzi soggetti a gas lift – dove cioè grandi quantità di gas sono mescolate alle fasi liquide. Uno dei maggiori benefici del misuratore VIS di ABB è che, a differenza di molte soluzioni per la misura di flussi multifase presenti sul mercato, non si basa su alcun componente radioattivo. Questa sua caratteristica è di fondamentale importanza in tutte le fasi che richiedono la spedizione, lo sdoganamento, la messa in servizio e – infine – il decommissioning e lo smaltimento dello strumento. Facilita inoltre sensibilmente la gestione dei permessi di import/export e tutte le azioni manutentive da eseguire sul misuratore. L'esclusiva tecnologia alla base del misuratore VIS di ABB lo rende inoltre perfettamente indicato per il monitoraggio e l'ottimizzazione dei campi di stoccaggio gas (gas storage fields), dove può sostituire il tradizionale orifizio tarato, permettendo l'individuazione di tracce di acqua nel gas estratto. Il misuratore multifase di ABB non ha limitazioni di taglia e può essere applicato su condutture di tutte le dimensioni. Un'ulteriore caratteristica esclusiva è la possibilità di progettare lo strumento in modo da incrementare il turndown sulla misura del gas sino ad un rapporto 100:1, il più alto disponibile sul mercato. ABB Measurement Products è tra i principali produttori e fornitori di strumentazione e analizzatori a livello mondiale. Con migliaia di esperti in tutto il mondo ed una tecnologia di alte prestazioni, il team di ABB si impegna per rendere sempre più semplici le operazioni di misura dei propri clienti. Per ulteriori informazioni, visitare il sito www.abb.com/measurement.

SURGITAL: INNOVAZIONE SOSTENIBILE GRAZIE ALLA TURBINA "SENZA GRASSI"

UN CORTO PER PRESENTARE LA NUOVA
TECNOLOGIA IN ANTEPRIMA AL CIBUS TEC

Surgital, leader in Italia e nel mondo nella produzione di pasta fresca surgelata, piatti pronti e sughi surgelati, si conferma ancora una volta punto di riferimento nell'innovazione del comparto food grazie all'installazione, nella sua sede di Lavezzola (Ravenna), di un innovativo impianto di autoproduzione energetica ad altissima efficienza ed emissioni near-zero. Il sistema, unico in Italia per le sue caratteristiche di sostenibilità e rispetto ambientale, produrrà congiuntamente energia elettrica, vapore e freddo grazie all'impiego di una turbina oil-free, brevetto di derivazione aerospaziale dell'americana Capstone.

La crescita dell'azienda, creata nel 1980 da Romana Tamburini insieme al marito Edoardo Bacchini, è stata dettata negli anni da una grande spinta innovativa applicata ad ogni ambito aziendale. Se nei lontani anni '80 l'innovazione riguardava l'intuizione di utilizzare la surgelazione per la conservazione del prodotto o l'automazione dei processi di produzione, negli anni duemila l'innovazione ha riguardato principalmente il prodotto, la sua comunicazione e l'efficientamento energetico dell'azienda. Nel 2010 è stata, infatti, installata una centrale di trigenerazione combinata ad un impianto fotovoltaico e nel 2013 si è realizzato un nuovo magazzino di stoccaggio, completamente automatizzato, con una capienza di 14.000 posti pallet. Edoardo Bacchini, AD di Surgital, ha dichiarato: "La scelta di autoprodurre energia nasce non solo dalla volontà di investire nel territorio e ridurre l'impatto ambientale dell'attività produttiva, con una conseguente diminuzione dei costi sociali dell'inquinamento, ma soprattutto dal bisogno di aumentare la nostra competitività. Un aspetto fondamentale per un'azienda che sta crescendo all'estero, colonizzando nuovi mercati che presentano costi energetici inferiori a quelli italiani". Partendo da questi valori, la scelta dell'azienda, con lo scopo di fornire energia al nuovo magazzino di stoccaggio, è ricaduta su un impianto con turbina a gas oil-free Capstone e processo di post-combustione, una tecnologia all'avanguardia che unisce la cogenerazione a un sofisticato sistema di recupero termico che assicura il massimo livello di efficienza attualmente possibile, e quindi di risparmio, in quei processi dell'industria alimentare che richiedono energia termica sotto forma di vapore saturo.



L'applicazione è frutto dell'ingegneria di IBT Group, azienda specializzata in soluzioni per il risparmio energetico e partner esclusivo per l'Italia di Capstone, leader mondiale nelle turbine a gas con tecnologia oil free, ovvero senza olio e liquidi lubrificanti al loro interno. Grazie a questa caratteristica, i fumi di scarto delle microturbine, oltre ad avere tenori di NOx e CO molto bassi (NOx \leftarrow 18 mg/Nm³ e CO \leftarrow 50 mg/Nm³), sono talmente puliti da presentare un alto contenuto di ossigeno che consente di poterli utilizzare come aria comburente. Il sistema è, infatti, composto da una turbina Capstone a gas naturale da 600 kWe che ottimizza la produzione di vapore (3.000 kg/ora a 8 bar) mediante l'impiego di un generatore di vapore a recupero e bruciatore in vena d'aria che sfrutta totalmente l'energia dei gas di scarico della turbina. Il vapore serve ad alimentare un frigorifero ad assorbimento ad ammoniaca che produce il liquido refrigerato a -30°C necessario per alimentare la nuova cella frigorifera da 14.000 posti pellet. Il tutto con zero emissioni. L'impianto, che diminuirà di oltre il 30% il consumo di energia primaria con conseguente aumento di produttività dell'azienda, contribuirà a risparmiare in un anno circa 320 TEP (Tonnellate Equivalenti di Petrolio) pari a 642 ton di CO₂ non immesse in atmosfera.

IBT Group presenterà in anteprima la case history e la tecnologia applicata al Cibus Tec, il principale appuntamento fieristico italiano per le tecnologie per l'industria alimentare, che si terrà a Parma dal 28 al 31 ottobre 2014, grazie a un cortometraggio realizzato insieme al produttore Capstone che racconta in immagini e 3D animation come avverrà la produzione congiunta di energia e vapore, con la massima efficienza e rispetto per l'ambiente, nella fabbrica del futuro.



DUPONT LANCIA LA PROTEZIONE DI NUOVA GENERAZIONE CONTRO I RISCHI MULTIPLI - NOMEX® MHP

LA SOLUZIONE INNOVATIVA ESPANDE IN NUOVE AREE DELLA PROTEZIONE TERMICA IL MARCHIO DUPONT™ NOMEX®.

DuPont, brand conosciuto a livello mondiale per l'innovazione e lo sviluppo nella protezione intrinseca, la protezione contro i pericoli multipli dovuti a una serie di rischi termici, ha annunciato il lancio del nuovo tessuto Nomex® MHP. Questo tessuto rappresenta la nuova generazione di protezione contro calore e fiamma, arco elettrico e piccoli schizzi di metallo fuso per aree industriali.

Nomex® MHP è stato progettato in risposta alla domanda crescente del mercato per la protezione contro i rischi multipli, offrendo durata e livelli elevati di protezione, pur rimanendo traspirante e confortevole: un notevole passo avanti nelle prestazioni. Nomex® MHP, un tessuto misto, è leggero e traspirante in quanto incorpora la fibra Nomex® e mantiene la propria resistenza e durata grazie all'utilizzo della fibra in Kevlar® DuPont™. Di conseguenza, il tessuto fornisce una protezione contro i rischi multipli più durevole in ambienti che presentano rischi multipli nelle medie prestazioni.

Nomex® MHP è stato concepito pensando ai lavoratori. Il tessuto presenta una serie di caratteristiche progettate in modo tale da offrire un aspetto più professionale e un comfort superiore, con livelli di accettazione più elevati. I metodi di test standard del tatto, eseguiti dal French Institute for Textiles and Clothing (Istituto Francese per il Tessile e l'Abbigliamento), hanno mostrato che Nomex® MHP risulta soffice e liscio al tatto rispetto alle mischie di fibre modacriliche. Il tessuto è naturalmente fluido e flessibile evitando così la formazione di pieghe.

Nomex® MHP è realizzato in modo tale da assorbire l'umidità e si asciuga più rapidamente rispetto al cotone trattato ignifugo, oltre ad avere proprietà di leggerezza garantendo comfort ai professionisti durante lo svolgimento del lavoro. Il tessuto si restringe meno rispetto al cotone trattato ignifugo e alle mischie di fibre modacriliche attualmente disponibili, offrendo una migliore vestibilità per tutta la durata dell'indumento, fattori importanti per garantire il comfort e un aspetto professionale duraturo.

Frederique Favier, Application Development Leader Nomex® Personal Protection, ha affermato: "Nomex® MHP è adatto ai lavoratori che attualmente indossano indumenti in cotone resistente alla fiamma o in semplici mischie modacriliche e intendono fare il primo passo migliorando il proprio livello di protezione, in ambienti che presentano rischi multipli. Inoltre, Nomex® MHP è stato concepito per offrire un eccellente costo usura-durata".

Oltre alle prove di usura, gli indumenti in tessuto Nomex® MHP sono stati sottoposti al test Thermo-Man® DuPont™, uno dei dispositivi di valutazione delle ustioni termiche più avanzati al mondo. I risultati dimostrano che Nomex® MHP offre una percentuale molto bassa di ustioni del corpo a esposizioni di durata compresa tra 3, 4 e 5 secondi, fornendo al lavoratore un livello di protezione eccezionale.

Con la minaccia sempre presente di indumenti di protezione contraffatti o di scarsa manifattura disponibili sul mercato, le aziende sono alla costante ricerca di garanzia che gli indumenti acquistati siano autentici e di elevata qualità. Il programma DuPont™ Nomex® Partner aiuta a contrastare questa minaccia creando una rete accuratamente selezionata di tessitori e produttori di capi di abbigliamento orientati alla clientela e all'innovazione, i cui tessuti e indumenti superano i rigorosi controlli di qualità di DuPont. I tessuti certificati Nomex® sono riconoscibili dall'utente finale mediante il programma specifico di etichettatura Nomex.



Gli indumenti realizzati in Nomex® sono dotati di un'etichetta Nomex® rossa o Nomex® arancione. L'uso di tali etichette consente agli utenti finali di distinguere la qualità degli indumenti e fornisce garanzia di autenticità, qualità e prestazione. L'etichetta rossa è una chiara indicazione che l'indumento è di prima qualità: l'indumento offre un livello di protezione contro il calore, la fiamma e l'arco elettrico, che va da buono a eccellente, nonché una durata delle proprietà di leggerezza eccezionali.

L'etichetta arancione, presente sugli indumenti prodotti da Nomex® MHP, indica una categoria di indumenti di fascia media nel portafoglio dei tessuti Nomex® che offre prestazioni di protezione incrementate, durevolezza e comfort, rispetto ai cotoni resistenti alla fiamma e alle fibre modacriliche. Gli indumenti con etichetta arancione offrono una buona protezione contro il calore e la fiamma e sono realizzati in una miscchia di Nomex® e altri materiali.

Da oltre 40 anni, la persone che svolgono i lavori più pericolosi, si fida di Nomex® per offrire la migliore protezione termica. Con l'introduzione di Nomex® MHP, DuPont supera gli standard attuali nella protezione contro pericoli multipli e continua a fornire soluzioni innovative all'avanguardia per la sicurezza delle persone sul lavoro. Per maggiori informazioni su Nomex® MHP e sulla fibra Nomex®, visitare il sito Web www.nomex.co.uk/solutions.

ENERGY SOLUTIONS ALLUNGA IL PASSO

L'ASSISTENZA SI FA GRANDE:

INTERNAZIONALIZZAZIONE, NUOVE COLLABORAZIONI E QUALITÀ DELL'OFFERTA

Recco (GE), 22 settembre 2014 - Energy Solution, il partner ideale delle aziende che operano nel campo dell'energia da fonti fossili e rinnovabili, amplia la sua offerta e punta al presidio dei mercati internazionali.

Specializzata nell'assistenza e distribuzione di una vasta gamma di prodotti tra cui motori, gruppi elettrogeni e loro parti di ricambio, Energy Solution opera da 10 anni nei settori dell'Oil&Gas, della cogenerazione civile e industriale e degli impianti di processo e di bordo.

L'azienda annuncia di aver intrapreso una strategia di espansione e sviluppo che porterà il suo team ad importanti traguardi entro il 2015. Dall'alta specializzazione tecnico-operativa nel service e nella manutenzione, infatti, Energy Solution estende la sua attività alla vendita, distribuzione e logistica dell'intero set di prodotti OEM e Aftermarket. Il know how tecnologico e l'immediata disponibilità dei prodotti consentono all'azienda di vantare una forte competitività anche a livello internazionale. Tra gli obiettivi: una crescita sui mercati esteri, un ampliamento dell'offerta prodotti e l'avvio di nuove collaborazioni con partner strategici.

Alessandro Perucca, CEO&Founder di Energy Solution, commenta: "La nostra strategia di sviluppo si basa sulla qualità dei prodotti offerti e sulla leva del prezzo per aumentare i volumi di vendita e riuscire ad essere vantaggiosi sul mercato dell'energia, italiano ed estero. In 10 anni di attività abbiamo maturato una forza commerciale tale da essere tra i più competitivi in Europa. Questo ci consente ora di allungare il passo e crescere ulteriormente. Vantiamo importanti collaborazioni con grandi industrie del petrolchimico, industrie con cicli di produzione, produttori di energia ed enti municipalizzati. Stiamo investendo in formazione di risorse, innovazione e collaborazioni di lungo periodo per migliorare la nostra offerta".



Punto di forza dell'azienda è l'area service. Il team di tecnici specializzati fornisce consulenza tecnica e assistenza post vendita per gruppi elettrogeni, di cogenerazione, trigenerazione e compressione, occupandosi dell'intera gestione della centrale. Le soluzioni full service offerte da Energy Solution soddisfano le esigenze di manutenzione degli impianti dalle attività di supervisione e controllo - anche da remoto - a ricambi, personale extra garantito e assicurazione. Una presenza capillare sul territorio, attraverso una rete di officine autorizzate, e la reperibilità 24 ore su 24 - 7 giorni su 7 fanno di Energy Solution un partner dell'energia affidabile e completo.

Per venire incontro alle esigenze di impiantisti e grandi utilizzatori, inoltre, l'azienda ha ideato la formula Saver Program Time. Il pacchetto, certificato da Energy Solution, garantisce una collaborazione a 360° nel controllo, gestione e manutenzione dell'impianto.

In foto / Alessandro Perucca



TESTORI S.P.A.

DA OLTRE 100 ANNI PRESENTE NEL MERCATO DELLA FILTRAZIONE INDUSTRIALE HA SVOLTO NELL'ULTIMO ANNO ATTIVITÀ R&D CHE HANNO RIGUARDATO LO SVILUPPO E MESSA A PUNTO DI UNA NUOVA FAMIGLIA DI ARTICOLI CHE CONSENTANO ALL'AZIENDA DI ACQUISIRE NUOVE QUOTE DI MERCATO SOPRATTUTTO ESTERO NEL SETTORE DELLA SEPARAZIONE SOLIDO LIQUIDO.

In particolare sono stati studiati, sviluppati e resi disponibili alla vendita i seguenti articoli con costruzione e caratteristiche di composizione e filtrazione molto diverse T 5910 TC, P 9530 TC e P 9540 TC.

L'esigenza primaria è quella di offrire soluzioni tessili idonee a confezionare tele per filtropresse di grandi dimensioni con piastre che raggiungono anche i 2500mm di lato. In questi casi è molto importante che il tessuto abbia caratteristiche di resistenza meccanica molto elevate in grado di sopportare condizioni di esercizio stressanti mantenendo le caratteristiche di resistenza chimica e soprattutto l'efficienza di filtrazione richiesta dalla particolare applicazione.

E' stato necessario individuare composizione, costruzione e tipologia di intreccio del tessuto, individuare le caratteristiche dei filati e le condizioni di tessitura e trattamento di stabilizzazione termica e grado di calandratura. I tessuti indicati hanno un peso areale nel range di 480-1100 g/m² e sono idonei all'utilizzo nel settore minerario.

PRODOTTO	CONSTRUZIONE	PESO AREALE	
[G/M ²]	APPLICAZIONE		
T 5910 TC	MULTI/MOND	1100	MINING
P 9540 TC	MOND/MOND	480	TAILINGS
P 9530 TC	MOND/MULTI	500	MINING

In foto / Il gateway di comunicazione Netbiter EC310 invia i dati dal dispositivo del cliente al Netbiter Argos.



HMS ESPANDE L'OFFERTA DI MANAGEMENT REMOTO NETBITER

HMS INDUSTRIAL NETWORKS HA ESPANSO L'OFFERTA DI MANAGEMENT REMOTO NETBITER INCLUDENDO TRE DIVERSI SERVIZI CHE RISPONDONO A DIFFERENTI NECESSITÀ DEGLI UTENTI. I SERVIZI DEDICATI PERMETTONO SIA IL COLLEGAMENTO RAPIDO A UNA SINGOLA MACCHINA REMOTA, SIA PROGETTI AVANZATI COME IMPIANTI E UTENTI MULTIPLI. HMS PRESENTA INOLTRE UN NUOVO GATEWAY NETBITER EASYCONNECT (EC310) CHE COMUNICA SOLO TRAMITE ETHERNET

Il gateway di comunicazione Netbiter EC310 invia i dati dal dispositivo del cliente al Netbiter Argos.

Tre servizi differenti

Il Netbiter è una soluzione basata su cloud per la gestione remota di apparecchiature come generatori di potenza, PLC, sensori, serbatoi, ecc. Gli utenti collegano un gateway Netbiter alle loro apparecchiature ed eseguono il log in sul data center online Netbiter Argos (www.netbiter.net), dal quale possono accedere ai loro dispositivi online. Il Netbiter include ora tre servizi differenti:

• Accesso remoto

Gratuito e incluso con ogni gateway Netbiter

Aprire un tunnel sicuro verso un PLC o una macchina. Ciò permette la configurazione, la programmazione o il debugging di quasi tutti i dispositivi industriali da qualsiasi luogo. Gli utenti utilizzano il loro consueto software di configurazione come se fossero sul posto.

• Vista e controllo

Gratuito e incluso con ogni gateway Netbiter

Permette agli utenti di gestire da remoto un singolo impianto. Cruscotti, allarmi e grafici di tendenza online offrono una visione dettagliata da qualsiasi luogo.

• Gestione e analisi

Servizio in abbonamento

Per gli impianti multipli su grande scala con più utenti. Gli utenti possono personalizzare l'interfaccia Netbiter Argos e integrare dati

nel loro sistema con l'API Netbiter Argos.

Realizzazione dell'Internet of Things

“Con questa nuova offerta di servizi, compiamo per i nostri clienti un altro passo verso la semplicità di accesso alle loro apparecchiature online”, afferma Henrik Arleving, Product Line Manager presso HMS Industrial Networks. “Possiamo ora offrire una soluzione rapida e semplice sia per il monitoraggio di un singolo impianto online, sia per una potente gestione multisito con più utenti per impianti più grossi. Il Netbiter può ora soddisfare requisiti ancora maggiori di messa online delle apparecchiature di campo, realizzando l'Internet of Things”.

Nuovo gateway

HMS offre anche un nuovo gateway, il Netbiter EC310, che invia dati dal sito remoto solo tramite Ethernet. È un complemento dell'EC350, che comunica sia tramite la rete cellulare (3G/GPRS), sia via Ethernet.

Che cos'è il Netbiter?

Il Netbiter è una soluzione di gestione remota per il monitoraggio e il controllo di impianti industriali online. Un gateway Netbiter si collega all'apparecchiatura remota sul campo e invia dati al data center Netbiter Argos. Questo server basato sul cloud raccoglie e memorizza i dati dall'apparecchiatura sul campo e permette agli utenti di ottenere statistiche e report sulle prestazioni dei loro dispositivi. Su www.netbiter.net gli utenti possono vedere lo stato dei loro dispositivi e possono monitorizzare e controllare le apparecchiature in un cruscotto grafico. Per maggiori informazioni sui nuovi servizi Netbiter, visitate il nuovo sito web www.netbiter.com.





INTERGEN RAFFORZA LA DEALERSHIP PER MWM

DA 400 A 4.300 KWE: TUTTA LA POTENZA DELLA MOTORIZZAZIONE PIÙ PERFORMANTE AL MONDO

Lomagna (LC), 9 ottobre 2014 - Intergen - divisione energia di IML Group - specializzata nella progettazione e realizzazione di gruppi elettrogeni e impianti di cogenerazione a biogas e gas naturale, ha rinnovato il mandato per la distribuzione esclusiva in Italia dei motori MWM (Motoren Werke Mannheim), rafforzando la dealership che prosegue ininterrottamente dal 1986.

La lunga partnership commerciale con lo storico marchio tedesco fondato nel 1871 da Carl Benz, consente a Intergen di perseguire una politica di prestigio, qualità e alte prestazioni, offrendo una gamma premium di motori a gas e biogas da 400 a 4.300 kWe a 1.000 e 1.500 giri.

Intergen realizza, inoltre, impianti di generazione e cogenerazione per importanti clienti internazionali.

Ad oggi, infatti, sono più di 4.500 i motori MWM installati in tutto il mondo, pari a più di 5.600.000 kWe.

Roberto Brivio, Presidente di Intergen illustra: "Abbiamo la soddisfazione di essere rappresentanti MWM da quando la società apparteneva a KHD (oggi Deutz) con due contratti di distribuzione: IML Motori - per motori industriali e marini - e Topgen (oggi Intergen) per la cogenerazione. MWM ha cambiato più volte denominazione e ragione sociale da MWM AG a MWM Diesel und Gastechnik GmbH nel 1998, a Deutz Energy l'anno successivo e Deutz Power Systems nel 2005 per poi tornare MWM GmbH. I numerosi cambiamenti avvenuti nel corso degli anni, che hanno portato all'acquisizione della fabbrica da parte dell'americana Caterpillar nel 2011 e a cambiare denominazione in Caterpillar Energy Solutions nel 2013, non hanno mutato i rapporti di Intergen con l'azienda motoristica. A fronte dei buoni risultati conseguiti, infatti, la nostra collaborazione si è consolidata e rafforzata".

Nicolò Cariboni, Amministratore Delegato di Intergen commenta: "Il rapporto di reciproca fiducia che ci lega a MWM ci consente di collocarci sul mercato della cogenerazione ad alto rendimento con soluzioni energetiche altamente efficienti, ecologicamente avanzate e ad altissime prestazioni. La nostra offerta combina l'affidabilità di MWM con l'ingegnerizzazione dei tecnici Intergen, consentendo di progettare impianti rispondenti alle esigenze, anche più complesse, dei clienti. La competenza commerciale, inoltre, ci permette di offrire un servizio di consulenza a 360° su ogni aspetto dell'impianto. In 28 anni di rappresentanza e grazie anche all'investimento sulla formazione del nostro personale, Intergen ha acquisito una conoscenza della motorizzazione tale da effettuare servizi di intervento anche sui motori MWM installati da terzi".

L'innovativa tecnologia dei motori MWM assicura valori di rendimento fra i più elevati sul mercato.

A fronte della migliore efficienza elettrica e termica nelle rispettive categorie di potenza, i motori MWM garantiscono un **consumo di gas fino al 15% in meno** rispetto alle marche concorrenti.

Ulteriori vantaggi riguardano il programma di manutenzione e le emissioni. I motori, infatti, si caratterizzano per un numero minore di fermi macchina e per la minimizzazione dei costi legati alla grande revisione.

Un dimensionamento di avanguardia del motore migliora la combustione della miscela di gas con conseguente riduzione delle emissioni unitamente a una maggiore efficienza elettrica e termica.

MAPEI INVESTE DA OLTRE 30 ANNI IN RICERCA ECO-SOSTENIBILE

PER MAPEI LA SOSTENIBILITÀ È UN IMPEGNO, NON UNA MODA.

L'Azienda investe da oltre 30 anni in ricerca eco-sostenibile, impiegando considerevoli risorse per lo sviluppo di soluzioni innovative che rispettino l'ambiente. I prodotti Mapei, frutto dei 18 laboratori di Ricerca e Sviluppo del Gruppo, sono formulati con materie prime innovative, riciclate e ultraleggere, a bassissimo contenuto di sostanze organiche volatili (VOC) e sviluppate per ridurre il consumo energetico. Nel 2013 l'Azienda ha ottenuto dal Ministero dell'Ambiente un co-finanziamento per l'analisi dell'impronta di carbonio nel ciclo di vita dei prodotti.

Il progetto, ancora in corso, rientra nell'ambito del "Programma nazionale per la valutazione dell'impronta ambientale" e prevede l'analisi dell'impronta di carbonio degli adesivi Mapei a base di leganti idraulici per la posa di piastrelle ceramiche, con risultati a norma UNI ISO/TS 14067 certificata da Certiquality. I primi adesivi per piastrelle in ceramica e materiale lapideo a emissione residua di gas a effetto serra azzerata tramite compensazione certificata sono KERAQUICK S1 ZERØ grigio e KERAFLEX MAXI S1 ZERØ grigio (prodotti e distribuiti solo in Italia e disponibili in altri paesi nelle versioni senza ZERØ). La loro compensazione è stata ottenuta, per gli anni 2012 e 2013, con l'acquisto di crediti ambientali - certificati da EcoWay - acquisiti attraverso progetti di produzione di energia eolica in India. Ulteriori dettagli sono disponibili al link www.mapei.com/IT-IT/carbon-footprint.asp.



UN MOTO CONFORMAZIONALE ULTRARAPIDO

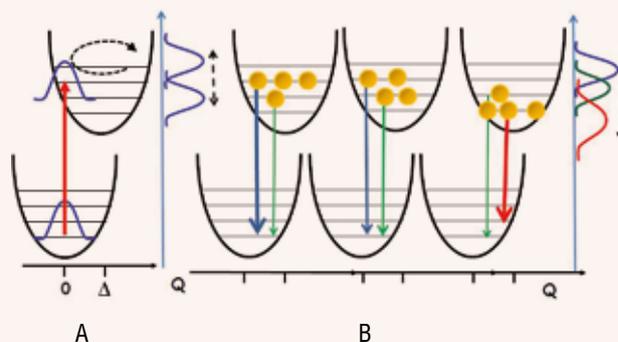
CON UNA TECNICA DI SPETTROSCOPIA RISOLTA NEL TEMPO SI DIMOSTRA LA POSSIBILITÀ DI RIARRANGIARE LA CONFORMAZIONE DI UNA MOLECOLA IN SOLUZIONE IN UN TEMPO (200 FS) MINORE DI ORDINI DI GRANDEZZA DI QUELLO DEL NORMALE RILASSAMENTO VIBRAZIONALE (40 PS)

Fig. 1

A) La sovrapposizione coerente degli stati vibrazionali crea un pacchetto nello stato eccitato, che propaga seguendo una traiettoria classica del moto. Sulla destra è schematizzato lo spettro transiente di emissione; B) distribuzione fuori equilibrio della popolazione vibrazionale.

Da sinistra a destra sono rappresentati istanti successivi del processo di rilassamento.

Sulla destra è schematizzata l'evoluzione dello spettro di emissione



In seguito ad una transizione elettronica, per esempio dovuta all'assorbimento di un fotone, una molecola cambia conformazione. I nuclei atomici che costituiscono la molecola sono inizialmente in equilibrio nel potenziale elettronico dello stato fondamentale. Al cambiare dello stato elettronico cambia il potenziale e quindi la posizione di equilibrio dei nuclei. Dal punto di vista della meccanica quantistica questo fenomeno è descritto dall'accoppiamento elettrone fonone, perché il moto dei nuclei è quantizzato nello spettro vibrazionale della molecola. La separazione tra i moti vibrazionali (dei nuclei) e quelli elettronici, la cosiddetta approssimazione di Born-Oppenheimer o approssimazione adiabatica, permette di visualizzare il fenomeno in maniera relativamente semplice. In genere oltre all'approssimazione adiabatica si assume valida quella armonica, per cui l'energia potenziale dei nuclei lungo una qualsiasi coordinata configurazionale è descritta da una parabola. I modi vibrazionali risultano indipendenti e a ciascuna parabola

corrisponde una posizione di equilibrio nello stato fondamentale, che rappresenta una sua caratteristica geometrica: tipicamente la lunghezza di un legame o un angolo di torsione tra parti della molecola.

Nello stato eccitato la posizione di equilibrio può essere diversa. Per questo motivo in seguito ad una transizione elettronica, verticale secondo l'approssimazione di Franck-Condon, la molecola è fuori equilibrio. Si può immaginare questo fenomeno pensando ad un pendolo. Inizialmente il pendolo è in equilibrio, lungo la verticale. Istantaneamente il fulcro di sostegno del pendolo si sposta, in analogia alla transizione elettronica che avviene senza spostare i nuclei, qui rappresentati dalla massa del pendolo. Ora il pendolo è fuori equilibrio, la fune forma un angolo con la verticale. Il pendolo inizia ad oscillare attorno alla nuova posizione di equilibrio, fino a fermarsi in verticale nella nuova posizione a causa degli attriti. Questa descrizione classica è grossolana ma come spesso accade fornisce un quadro semplice

ed intuitivo. La descrizione quantomeccanica considera il fatto della funzione d'onda vibrazionale.

Consideriamo un modo vibrazionale di energia $h\nu \gg kT$, quindi nel suo stato fondamentale descritto da una funzione d'onda gaussiana. Dopo la transizione elettronica, la gaussiana è fuori posizione, e rappresenta quindi un pacchetto d'onda fatto dalla sovrapposizione degli autostati dell'oscillatore armonico con posizione di equilibrio spostata rispetto allo stato fondamentale (si veda la Fig. 1A per una schematizzazione del fenomeno). Il pacchetto inizialmente oscilla in maniera coerente, seguendo cioè una traiettoria di moto classico. Questo fenomeno può essere descritto da una quasi particella che rappresenta il pendolo classico. La coerenza è rapidamente persa e il sistema evolve verso una distribuzione non termica della popolazione sugli stati vibrazionali dello stato elettronico eccitato (vedi Fig. 1B). Nel tempo la popolazione vibrazionale (fononi) rilassa verso lo stato ad energia più bassa. Lo spettro di emissione si

* Conferenza plenaria tenuta in occasione dell'Italian Photochemistry Meeting 2013, Rifreddo (PZ) 28 novembre - 1 dicembre 2013



sposta in concomitanza con il rilassamento della popolazione verso lunghezze d'onda maggiori, cioè verso il rosso. La dissipazione dell'energia, genericamente descritta dall'attrito nel modello classico, avviene attraverso l'interazione collisionale con le molecole del solvente. Questa interazione rappresenta dunque una sorta di attrito quantizzato.

Il nostro lavoro recente sulla planarizzazione dell'eptamero di fluorene riguarda la scala di tempo del fenomeno di riconfigurazione conformazionale. Nel caso della planarizzazione la descrizione generica prima esposta vale ancora se si considerano le torsioni invece delle vibrazioni. La forza trainante può essere specificata meglio. Si tratta di una ridistribuzione elettronica che rende i legami inter-anello della molecola più rigidi. Il legame singolo (che permette una certa libertà torsionale) diventa doppio. La maggiore densità elettronica di questo legame riduce la repulsione colombiana tra i nuclei, schiemandola, e permette quindi che i nuclei stiano più vicini. Questo aumenta la sovrapposizione orbitale e in definitiva rende il legame molto più rigido. La frequenza torsionale aumenta, e gli anelli tendono a planarizzare gli uni rispetto agli altri. Questo aumenta la delocalizzazione elettronica lungo la molecola e riduce il *gap* ottico. Ancora l'emissione si sposta nel rosso in seguito a planarizzazione¹. In quanto tempo succede

tutto questo? I moti torsionali sono in genere lenti, con frequenze dell'ordine delle decine di numeri d'onda. È però difficile prevedere la scala di tempo del fenomeno per via teorica. Gli esperimenti permettono di visualizzare il fenomeno, per esempio guardando allo spostamento nel rosso dell'emissione, sia spontanea sia stimolata. Nell'eptamero di fluorene l'indicazione sperimentale è di circa 40 ps, cioè una costante di tempo "esponenziale" dell'ordine della decina di ps. L'esperimento consiste nella misura dello spostamento spettrale dell'emissione stimolata. Un impulso di pompa eccita le molecole in soluzione, portandole sullo stato elettronico eccitato $S_1(\text{Bu})$. Un secondo impulso di sonda (probe) interroga lo stato eccitato misurando la trasmissione transiente. Alle lunghezze d'onda di emissione si osserva un'amplificazione dell'ampiezza di probe, dovuta al fenomeno dell'emissione stimolata. Lo spettro transiente di emissione stimolata si sposta nel rosso, e a lunghezze d'onda di probe nella coda a bassa energia si osserva chiaramente l'aumento dell'ampiezza trasmessa, risolvendo temporalmente lo spostamento batocromico (nel rosso). Lo spostamento nel rosso dello spettro è attribuito alla planarizzazione della molecola. A riprova di questo, se si utilizza un solvente di polarità e polarizzabilità simili, ma viscosità diversa, si osserva una diversa scala temporale. La viscosità influenza i moti

torsionali, che coinvolgono intere parti della molecola, con decine di atomi e catene laterali ingombranti.

L'esperimento che presentiamo è un'evoluzione di quello standard di pump probe a due impulsi². Ci sono tre impulsi. Uno di pompa, uno di sonda (probe) e uno di spinta (push). Il push arriva dopo la pompa ed eccita lo stato eccitato. Questo approccio permette di visualizzare meglio alcuni aspetti della dinamica di rilassamento. Inoltre le regole di simmetria per le transizioni di dipolo suggeriscono che il push raggiunga stati di simmetria total simmetrica Ag, perché parte da uno stato Bu.

La traccia in tempo dell'emissione stimolata mostra una salita rapida conseguente all'eccitazione causata dall'impulso di pompa, e la successiva evoluzione del segnale nella scala delle decine di picosecondi (Fig. 2). Il push svuota lo stato da cui origina l'emissione, e conseguentemente il segnale di emissione stimolata crolla. Quando la popolazione del secondo stato eccitato, raggiunto dal push, ritorna sul primo stato eccitato, anche l'emissione stimolata è ripristinata. Ci si aspetterebbe che il segnale di emissione stimolata tornasse al livello prima del push, visto che la dinamica di ri-eccitazione/ri-rilassamento è completa in circa 200 fs, molto meno della scala di tempo della planarizzazione (40 ps). Invece sorprendentemente il segnale di emissione

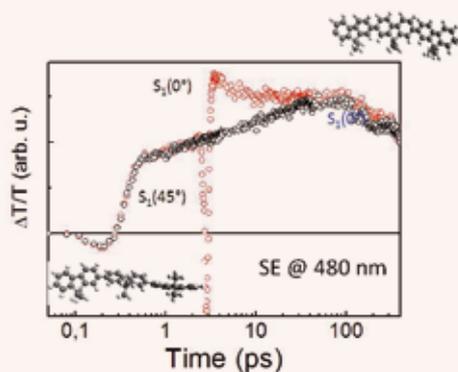


Fig. 2

Traccia nera: aumento della trasmissione transiente (emissione stimolata) a 580 nm in seguito alla foto eccitazione delle molecole di eptafluorene in soluzione di toluene. Traccia rossa: effetto del secondo impulso di eccitazione (push) dopo circa 3 ps dalla prima eccitazione. Insetti: modello della conformazione molecolare prima e dopo l'impulso di push

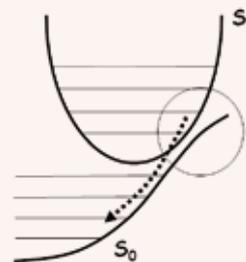
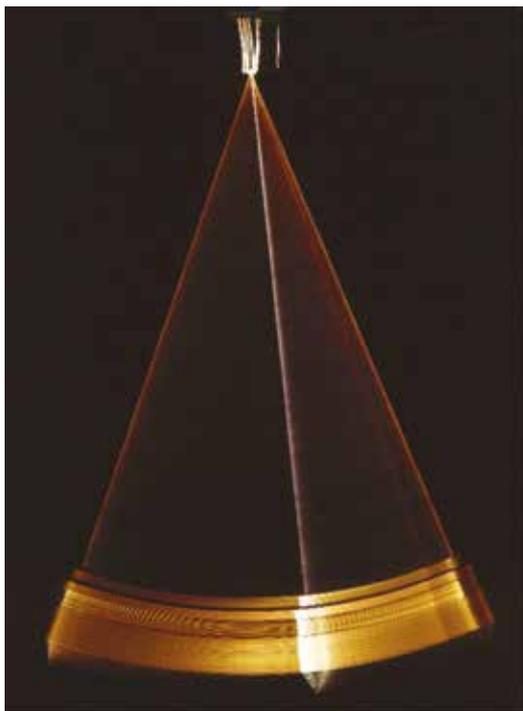


Fig. 3

Schema di una transizione non adiabatica che avviene all'intersezione tra due superfici di potenziale. Il sistema è rappresentato da un pacchetto che scende lungo una traiettoria non adiabatica (linea tratteggiata) perdendo energia potenziale e acquistando energia cinetica



stimolata raggiunge istantaneamente il valore che corrisponde alla molecola planare, ben al disopra di quello pre-push (Fig. 2). In base all'interpretazione del segnale, questo vuol dire che dopo la seconda eccitazione, causata dal push, la molecola planarizza in circa 200 fs. Questa affermazione sembra però contraddire le aspettative e tutto quello detto prima circa il rilassamento torsionale.

Classicamente le cose sono anche peggio. Come può un pendolo bloccarsi in un istante nella posizione di equilibrio? Ci può arrivare molto lentamente, se sovra smorzato, oppure ci deve passare attraverso molte volte prima di fermarsi. La stupefacente dinamica molecolare che abbiamo misurato può invece essere compresa ragionando in termini quantistici.

La prima cosa da considerare è la validità dell'approssimazione adiabatica. In molecole di grandi dimensioni lo spazio delle configurazioni è multi dimensionale. Le curve di potenziale (l'energia elettronica) dei vari stati elettronici si intersecano le une nelle altre. In queste intersezioni, dette coniche, la differenza di energia tra stati elettronici diversi tende a zero e l'approssimazione adiabatica non vale più. Infatti l'energia vibrazionale può essere confrontabile o maggiore di quella elettronica e la separazione dei moti non ha

più senso. La molecola cambia stato elettronico e contemporaneamente anche posizione dei nuclei. Cioè nuclei ed elettroni si muovono assieme. In queste intersezioni l'energia in eccesso elettronica viene incanalata nei modi vibrazionali, diventando energia cinetica dei nuclei. La quantità di moto nucleare aumenta enormemente ed i nuclei "schizzano" verso minimi dell'energia (Fig. 3).

L'attrito è dovuto alle collisioni tra l'eptamero (il soluto) e le molecole del solvente. Se il moto dei nuclei è però ultra rapido, accelerato come se una forza agisse liberamente su di essi spingendoli, il tempo tra due collisioni diventa relativamente lungo. I nuclei non ne risentono durante il loro moto, e rilassano verso l'equilibrio in moto inerziale, cioè senza attrito. Non appena il meccanismo di spinta "non adiabatico" si esaurisce i nuclei rallentano e le collisioni con il solvente ritornano attive, si riaccende l'attrito momentaneamente sospeso.

Questo modello è ben supportato da simulazioni sofisticate di dinamica molecolare accoppiate al calcolo quantistico delle energie degli stati². Da un punto di vista qualitativo invece può essere assimilato al famoso gioco della tovaglia. Una tovaglia di seta può essere sfilata da una tavola imbandita senza rovesciare tutto a terra se lo si fa abbastanza in fretta. Lo scatto di fatto annulla momentaneamente l'attrito, ovvero introduce l'attrito dinamico molto più piccolo di quello statico. Gli oggetti sulla tavola non risentono quindi della forza di scorrimento della tovaglia e restano fermi. La tovaglia accelera a causa dello strattone (una forza impulsiva) e si muove altrettanto liberamente, un moto inerziale. Questa immagine non è precisa, ma offre un'interpretazione semplice legata alla nostra esperienza comune.

Un altro modo di vedere le cose è considerare la possibilità qui dimostrata di preparare in maniera diversa lo stato eccitato molecolare. Una transizione a singolo fotone di circa 4,8 eV genera uno stato Bu che rilassa lentamente verso la configurazione planare. La doppia eccitazione (3,2 eV + 1,6 eV) invece genera uno stato Ag che segue un percorso diverso

Ultrafast Conformational Motion

By applying a time resolved optical technique that exploit three pulses we show that it is possible to induce an ultrafast molecular rearrangement. Following excitation the heptamer of fluorene planarize in about 40 ps. By preparing a different state, adopting a pair of pulses, the planarization is accomplished in about 200 fs. The phenomenon is understood as a consequence of non adiabatic relaxation that load momentum into the nuclear motion and allow for an inertial relaxation of the molecular conformation.

nello spazio delle configurazioni, e raggiunge la conformazione planare in circa 200 fs. È possibile quindi, dando la stessa energia alla molecola, controllare in che modo essa evolverà verso il nuovo equilibrio metastabile. Il fenomeno qui descritto, oltre ad essere di interesse fondamentale in fisica molecolare per la sua natura inattesa, potrebbe avere applicazione in fotonica, nel controllo tutto ottico del segnale. In generale questo esperimento mostra come sia possibile manipolare la dinamica molecolare con opportune combinazioni di impulsi ottici.

BIBLIOGRAFIA

¹K.S. Wong *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **288**, 59.

²J. Clark *et al.*, *Nature Physics*, 2012, **8**, 225.

GUGLIELMO LANZANI

CENTER FOR NANO SCIENCE
AND TECHNOLOGY@POLIMI
ISTITUTO ITALIANO DI TECNOLOGIA
MILANO

GUGLIELMO.LANZANI@IIT.IT



HOMOGENEOUS RUTHENIUM CATALYSTS FOR THE TRANSFORMATION OF PERFLUORINATED BUILDING BLOCKS

COMMERCIALLY AVAILABLE HOMOGENEOUS RUTHENIUM CATALYSTS ARE USEFUL TOOLS FOR THE TRANSFORMATION OF ENVIRONMENTALLY COMPATIBLE PERFLUORINATED BUILDING BLOCKS. THIS PAPER PRESENTS EXAMPLES OF REACTIONS THAT MAKE USE OF THREE DIFFERENT RUTHENIUM COMPLEXES: THE RUTHENIUM(II) TRI-CHELATED COMPLEX CARBONYLCHLOROHYDRIDO[BIS(2-(DIPHENYLPHOSPHINOETHYL)AMINO)RUTHENIUM(II)] (A COMMERCIAL CATALYST KNOWN AS Ru-MACHO), $[RuClH(CO)(PPh_3)_3]$ AND 2nd GENERATION GRUBBS' CATALYST CATMETIUM _ RF3

The insertion of perfluorinated moieties within the structure of more traditional organic compounds confers unique properties that have been largely exploited in several application fields. To mention just a few: pharmaceuticals and agrochemicals, material science, surfactant chemistry, heat transfer fluids, additives for polymers as well as materials for lithium-ion batteries^{1,2,3,4,5}. In this respect the synthesis and characterization of novel fluorinated building blocks containing suitable functional groups that can be easily transformed into a wide range of compounds represent an important industrial target. Nevertheless the existing concern towards long perfluorinated alkyl chains owing to their bioaccumulation, toxicity and environmental persistence is making more and more important the availability of fluorinated building blocks with shorter perfluorinated carbon chains. In the development of such new range of environmentally safe building

blocks the fluorinated carbon chain moiety R_F cannot be longer than six carbon atoms. Materials satisfying this requirement *do not* deliver, during service life, perfluorooctanoic acid (PFOA) via oxidative degradation.

The formation of PFOA is considered as the most detrimental aspect in the use C_8 -fluorinated chains: PFOA is persistent in the environment, ubiquitously present in surface waters, and subject to long-range transport. It accumulates in bio-organisms, especially in top predators furthermore PFOA is increasingly analysed in food items, and in drinking water. PFOA's intrinsic properties such as its persistency, its potential for bioaccumulation and its toxicity suggest that PFOA is a promising candidate for being identified as a Substance of Very High Concern^{6,7,8}.

In general, the reduction of the perfluorinated chain lengths on one hand decreases the toxicity and bioaccumulation potential but,

on the other, leads to inferior performances in the applications where a large content of fluorine atoms is mandatory. Therefore, the synthetic strategies adopted by research groups working in this field are not simply consisting in a shortening of the fluorocarbon chains but also include a complete molecule redesign and a common approach is to replace a single long chain with branched structures containing short fluorocarbon alkyl groups. The seek for modern synthetic tools aimed at transforming fluorinated building blocks in a selective and efficient way is a key industrial target^{9,10,11,12}. In this research account, which is the combined effort of an industrial and academic research group, we summarize some recently reported examples that make use of three different ruthenium(II) complexes in the transformation of perfluorinated organic compounds^{13,14}. The ruthenium(II) tri-chelated complex carbonylchlorohydrido [bis(2-(diphenylphosphinoethyl)amino]

ruthenium(II) (known as Ru-MACHO), has been successfully applied in the hydrogenation of perfluorinated methyl esters $C_3F_7C(O)OMe$ under very mild conditions ($p_{H_2}=10$ bar, $T=40$ °C) and represents a valid alternative to the use of metal hydrides especially for the minimum amount of waste generated during the process. The two ruthenium(II) complexes $[RuClH(CO)(PPh_3)_3]$ and 2nd generation Grubbs' catalyst CatMETium_RF3 are instead very active in the solvent-free double bond isomerization of perfluoroalkyl allyl ethers $R_fCH_2OCH_2CH=CH_2$ ($R_f=C_3F_7$, C_5F_{11}) to the corresponding propen-1-yl ethers (E+Z isomers). Finally preliminary studies regarding the isomerization of N-allylsulfonamides with $[RuClH(CO)(PPh_3)_3]$ are also reported.

Synthesis of fluorinated alcohols via homogeneous catalytic hydrogenation

The need for short fluorinated alcohols is becoming a pressing request for several industries in the development of new fluorinated additives, surfactants and reagents for surface treatment. The production of fluorinated alcohols of the type R_fCH_2OH where $R_f=C_3F_7$ and C_5F_{11} from the reduction of the corresponding perfluoro methyl esters is part of the core competence of Miteni SpA. The traditional method reported in the literature for the reduction of perfluoro esters to alcohols of formula R_fCH_2OH is based on the use of $NaBH_4$ ^{15,16,17}. The yields of hydrogenation are in the range of 80%, and although sodium borohydride is a versatile reagent, its hazardous nature, complex postreaction workup procedures, and high level of residual waste are matters of concern in industrial operations. Moreover the postreaction workup generates boric acid and borates that according to the IUCLID Dataset published by the European Commission, in high doses show significant developmental toxicity and teratogenicity in rabbits, rats, and mouse fetuses^{18,19,20,21}. Replacing hydride reductions with hydrogenations enables companies to implement simple and convenient processes. For this purpose, catalysts which work under mild conditions would have significant industrial advantages. To the best of our knowledge very few examples have been recently reported on this topic^{22,23,24}; for example in the hydrogenation ($p_{H_2}=50$ bar, 140 °C, 24 h) of $C_3F_7CO_2Me$ reported by Clarke

Tab. 1
Reduction of $C_3F_7C(O)OMe$ ^a

Entry	T (°C)	p_{H_2} (bar)	Cat. (mol%)	Yield ^b	TON
1	40	10	0.1	99	990
2	40	10	0.05	89	1,780
3	40	10	0.045	65	1,444
4	20	10	0.05	17	340
5	60	10	0.05	97	1,940
6	60	10	0.025	89	3,560
7	60	10	0.0125	74	5,920
8	60	10	0.005	46	9,200
9	80	10	0.0125	66	5,280
10c	100	30	0.05	-	-
11d	50	10	0.005	43	8,600
12e	60	10	0.005	36	7,200

^aReaction conditions: MeOH, $p_{H_2}=10$ bar, 23 h, ester/ $NaOCH_3$ molar ratio=0.25, in a 100 ml autoclave

^bDetermined by GC analysis (internal standard: decane)

^c $p_{H_2}=30$ bar, 5 h

^dPerfluorobutanol

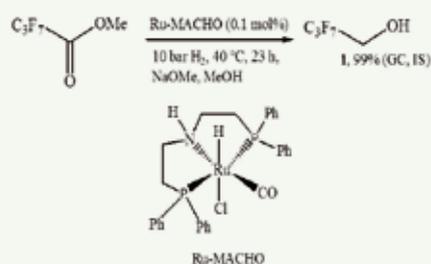
^eIsopropyl alcohol

et al. the ruthenium catalyst bearing a chiral tridentate amine functionalized phosphine (0.5%) must be activated by a three-fold excess (1.5%) of $LiHBet_3$ ²². In our group several attempts were also done carrying out the hydrogenation reaction under heterogeneous conditions: several systems such as Pd, Pt and Ru on a variety of supports (activated carbon, alumina, titania) were tested with, at least under the same relatively harsh experimental conditions described by Clarke, negligible or no results.

In view of these findings we have therefore decided to focus our efforts on homogenous catalytic hydrogenation and we considered the commercial catalyst Ru-MACHO produced in bulk by the Takasago Company²⁵. This catalyst is active in the hydrogenation of esters although no information were available regarding his activity in the hydrogenation of perfluorinated methyl esters^{26,27,28,29}. As shown in Tab. 1, the hydrogenation of fully fluorinated methyl esters $C_3F_7C(O)OMe$ was carried out under a variety of reaction

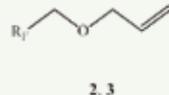
conditions in the presence of Ru-MACHO and NaOMe in methanol and Scheme 1 sum up the best reaction conditions found for the reduction of $C_3F_7C(O)OMe$ ¹³.

In order to make the entire process as simple and straightforward as possible and keep the waste to a minimum level, a great effort has been also placed on the work-up optimization. For instance, when a 0.05 mol% of catalyst loading was employed the yields dropped to 89% (TON=1,780) and as a consequence at the end of the reaction the crude material was made of **1** together with ca. 8-10% of perfluorobutanoic acid sodium salt, methanol and sodium methoxide. In this case concentrated sulphuric acid (96%) is added in an amount equal to 10% w/w of the entire mass and a fractional distillation is carried out at atmospheric pressure. In the distillation conditions adopted the perfluorobutanoic acid sodium salt is reconverted into the original methyl ester that form with methanol an 80:20 azeotrope collected as the first fraction in the temperature range 42-63 °C.

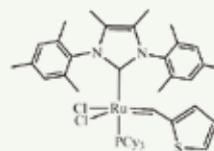
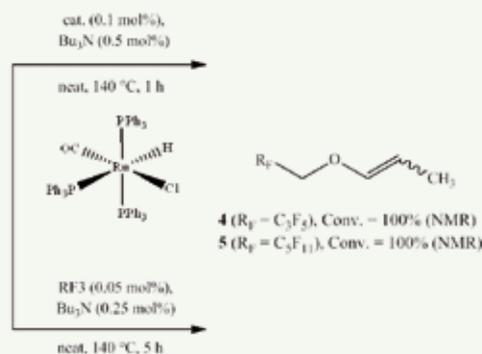


Scheme 1

Hydrogenation of perfluorinated methyl esters with Ru-MACHO in a 100 ml autoclave (see entry 1, Tab. 1)



2, 3



Scheme 2

Isomerization of perfluorinated allyl ethers catalyzed by $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (top) and RF3 (bottom)

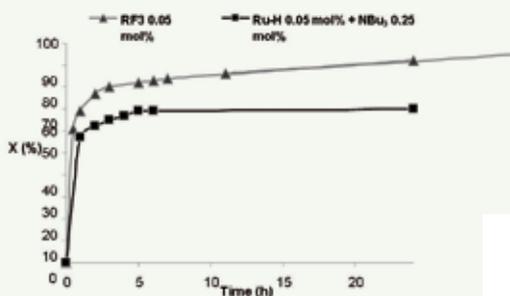


Fig. 1

Isomerization of **2** in presence of 0.05 mol% of RF3 (\blacktriangle) or with 0.05 mol% of $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ with 0.25 mol% of *n*-tributylamine (\blacksquare). Reaction conditions: 30 ml screw-capped ampoule, neat, 140 °C, 1 h

A second fraction composed by a mixture of perfluorobutanol **1** (94% w/w), methanol (4% w/w) and water (2% w/w) is collected in the temperature range 68–96 °C. Finally a 99% pure alcohol **1** was obtained by further distilling this second fraction on sulphuric acid (in this case the amount of sulphuric acid used is equal to the mass to be distilled). The perfluorobutanoic methyl ester obtained from the first distillation is added to the reduction reactor and recycled.

Synthesis of perfluoroalkyl propen-1-yl ethers via homogeneous catalytic isomerization

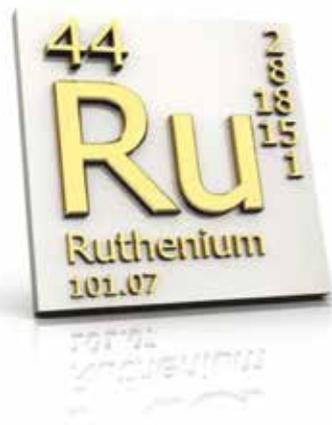
In this framework perfluoroalkyl allyl ethers³⁰ easily formed from the corresponding

alcohols (vide supra), represent an important class of starting materials that can be easily converted into perfluoroalkyl propen-1-yl ethers derivatives via a versatile and convenient double-bond isomerization reaction. These molecules are among the most reactive monomers in the cationic photopolymerization and are increasingly being used in resin production. Allyl ethers are reluctant to undergo free radical, cationic and anionic polymerization thus they have only limited value as monomers for the production of polymers. To the best of our knowledge the allyl ethers either polymerize after being isomerized to propen-1-yl ethers or they do not react at all^{31,32,33}.

The isomerization reaction of allyl ethers can be catalyzed by transition metal complexes and represents an example of an atom-economical process offering useful industrial synthetic applications. Various low-valent ruthenium complexes, particularly hydrides, act as very efficient pre-catalysts for the homogeneously catalyzed double-bond isomerization^{34,35,36,37,38,39,40}. We have investigated the isomerization of the primary allyl ethers **2** ($R_F = \text{C}_3\text{F}_5$) and **3** ($R_F = \text{C}_5\text{F}_7$) into the corresponding propen-1-yl derivatives **4**

and **5** catalyzed by two ruthenium complexes: $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (a well known efficient catalyst for this kind of reactions), and the second generation Grubb's type catalyst dichloro[1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene](thien-2-ylmethylidene)(PCy₃) ruthenium(II) (known as CatMETium_RF3™ and hereafter abbreviated in RF3).

With regard to RF3, this ruthenium complex was used among the many catalysts available for the following reasons: i) it is a robust thermally stable catalyst, ii) it is produced on a large scale, iii) there are not licence fees on this catalyst and it can be acquired as any other raw material. Additionally, previous attempts of isomerization of perfluoroalkyl allyl ethers with the first generation Grubb's type complex $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{CHPh}]$ always led to poor results with very low conversions (ca. 4%). The RF3 catalyst has been employed in cross metathesis (CM) and ring-closing metathesis (RCM) reactions however, as often found, the ruthenium-hydride species, that are formed from the decomposition of the ruthenium metathesis catalysts, also promote isomerization to a significant extent^{41,42,43,44}. As the



isomerization reactions reported in literature never involved perfluorinated substrates we have decided to study the behaviour of this catalysts also in consideration of the fact that self CM of perfluorinated olefins does not occur^{45,46,47}.

The most important results are highlighted in Scheme 2. All isomerizations were carried out in air under solvent-free conditions either using a 30 ml screw-capped ampoule or a 300 ml Parr

autoclave equipped with a mechanical stirrer and a heating mantle. In all the examined cases the selectivity of the reaction was quantitative and the reported conversions were measured after the reactions had come to a complete standstill. The conversion of *O*-allyl groups to propen-1-yl derivatives as well as the ratios of the unseparated *E* and *Z* stereoisomers were determined from the analysis of ¹H NMR spectra of the crude mixtures on the basis of vicinal ³J(HC=CH) coupling constants and confirmed by GC and GC-MS analyses¹⁴.

In keeping with what reported by other authors^{37,40,48,49}, we observed that the presence of a base such as Bu₃N (completely soluble in the reaction mixture and with b.p. 180 °C) can have dramatic effects on the final conversion: with a cat. loading of 0.1 mol% of [RuClH(CO)(PPh₃)₃] only in the presence of *n*-tributylamine the starting substrates are quantitatively converted in 1 h (TON=1,000). Under the same reaction conditions, with RF3 a total conversion (NMR) has been obtained with a cat. loading of 0.05 mol% (TON=2,000) moreover we never identified products deriving from a metathesis process. The better catalytic

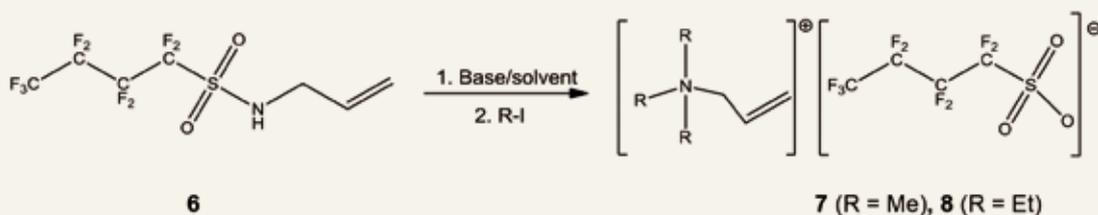
performance ensuing by the use of the Grubbs catalyst is evident in Fig. 1 in which the conversion profiles of the two catalysts were compared. In order to carry out the kinetic studies within a 24 h period of time a catalytic loading of 0.05 mol% was chosen for both RF3 and [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] but for the latter the presence of 0.25 mol% *n*-tributylamine was necessary.

The double bond migration is not stereoselective and a *E/Z* ratio of ca. 40/60 was found in all cases. Propenyl ethers **4** and **5** are colourless liquid purified by distillation (bp of **4**=52-54 °C, bp of **5**=140-142 °C) with isolated yields in the range 65-70%, though the solvent-free conditions employed for the synthesis make them suitable for direct use in the cationic polymerization without the necessity of removing the catalysts¹⁴.

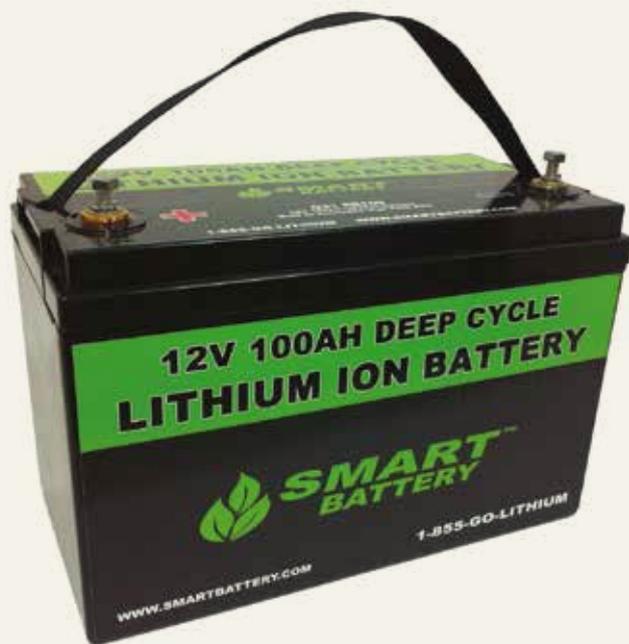
Successively, we focussed our attention on the synthesis of *N*-(1-propenyl)sulfonamides that are useful substrates for the synthesis of heterocyclic systems and are thoroughly investigated monomers and co-monomers. Generally the most convenient method for the synthesis of such systems consists of the isomerization of the appropriate



Scheme 3
Isomerization of *N*-allylsulfonamides



Scheme 4
Reactions conditions: KO^tBu in THF; K₂CO₃ or Cs₂CO₃ in DMF



Perfluorinated moieties can be used, for example, as materials for lithium-ion batteries

N-allylsulfonamides catalyzed by transition metal complexes such as $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ or second generation Grubbs carbene ruthenium complexes as shown in Scheme 3^{51,52}.

However with regard to the latter class of catalysts, to the best of our knowledge, the examples reported in the literature always use high cat. loadings (5 mol%) making such synthetic procedure not appealing for an industrial scale-up. We therefore decided to investigate the isomerization of *N*-allyl-1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutane-1-sulfonamide $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**6**) with the less expensive $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ with cat. loadings lower than 1 mol%⁵³. The reaction was carried out under a variety of reaction conditions: using different solvents (THF, methanol; dioxane, 1-butanol, 2-butanol) or in neat with the molten product (150 °C); different cat. loadings (0.1-1.0 mol%) at different temperatures; absence or presence of Bu_3N . Nevertheless the outcome was either no reaction or a complex mixture of degradation products. We therefore decided to try also the isomerization reaction on the

N-bis-alkylated sulfonamide $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Several attempts of alkylating **6** using first a base (KO^tBu , K_2CO_3 , Cs_2CO_3) and then an alkyl halide (MeI, EtI) were done, however analysis of the crude product obtained after addition of water to the reaction mixture followed by extraction in CH_2Cl_2 , invariably showed the hitherto unreported allyltrialkylammonium salts **7** (R=Me) and **8** (R=Et) as the only identified products (Scheme 4)⁵⁴.

The last results made us clear that $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ can be only obtained by condensation of $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NHR}$ with allyl bromide in the presence of a base.

Conclusions

The ruthenium catalyst Ru-MACHO is an active catalyst for the hydrogenation of perfluorinated methyl esters under *very mild* conditions and represents a valid alternative to the use of metal hydrides. The double bound isomerization of environmentally compatible perfluoroalkyl allyl ethers to the corresponding propen-1-yl ethers (*E*+*Z* isomers) catalyzed by two ruthenium(II)

complexes $[\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ and 2nd generation Grubbs' catalyst CatMETium_RF3 has been studied in solvent-free conditions. The latter, which has not been employed so far for the isomerization of allyl systems, presented a significantly higher efficiency in the studied reactions. In both cases the presence of an HCl scavenger such Bu_3N led to a dramatic improvement of the catalytic performances allowing 100% conversions with low catalytic loadings (down to 0.1 mol%) and short reaction times (1 h). Studies concerning the polymerization of the prepared perfluoroalkyl propen-1-yl ethers are under way.

REFERENCES AND NOTES

- P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, 2nd Ed., Wiley-VCH, Verlag, 2013.
- W.R. Jr. Dolbier, *J. Fluorine Chem.*, 2005, **126**, 157.
- M. Cametti *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 31.
- J.-M. Vincent, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 11382.
- T. Schuster *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, 2013, **154**, 30.
- L. Vierke *et al.*, *Environ. Sci. Eur.*, 2012, **24**, 16.
- J.C. D'Eon, S.A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 7974.
- J.W. Martin *et al.*, *Environ. Toxicol. Chem.*, 2003, **22**, 189.
- S. Schellenberger *et al.*, *Europ. Coat. Jnl.*, 2012, **11**, 32.
- R.J. Farn, *Chemistry and Technology of Surfactants*, Blackwell Publishing, 2006, pp. 228-229.
- A. Rao *et al.*, *Langmuir*, 2006, **22**, 4811
- Z. Wang *et al.*, *Environ. Int.*, 2013, **60**, 242.
- D. Lazzari *et al.*, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 15582.
- M.C. Cassani *et al.*, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 641.
- W.V. Childs (Phillips Petroleum Company), US 4,156,791, 1979.
- S.A. Fontana *et al.* (Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A.), WO 2012168156, 2012.
- R.D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, Blackwell Publishing, CRC Press, 2004.
- European Chemical Bureau; IUCLID Datasheet, Boric acid (10043-35-3) (2000 CD-ROM edition) available from: <http://esis>.

- jrc.ec.europa.eu
- ¹⁹Y. Ishii *et al.*, *Clinical Toxicology*, 1993, **31**, 345
- ²⁰A. Restucco *et al.*, *Am. J. Emerg. Med.*, 1992, **10**, 545.
- ²¹In August 2008, the EU decided to amend its classification as reprotoxic category 2 and to apply the risk phrases R60 (may impair fertility) and R61 (may cause harm to the unborn child).
- ²²M.L. Clarke *et al.*, *Organometallics*, 2007, **26**, 16.
- ²³A. Ishii *et al.*, WO 2013018573, 2013, language: Japanese.
- ²⁴A. Ishii *et al.*, WO 2012105431, 2012, language: Japanese.
- ²⁵W. Kuriyama *et al.*, (Takasago Int. Co.), WO 2011048727, 2011.
- ²⁶W. Kuriyama *et al.*, *Org. Process Res. Dev.*, 2012, **16**, 166.
- ²⁷D. Spasyuk *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 2772.
- ²⁸Z. Han *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 13041.
- ²⁹D. Spasyuk *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 2538.
- ³⁰D. Lazzari *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, 2013, **156**, 34.
- ³¹J.V. Crivello, S.S. Liu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1998, **36**, 1179.
- ³²J.V. Crivello, S.S. Liu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1999, **37**, 1199.
- ³³R. Tripathy *et al.*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2013, **51**, 305.
- ³⁴R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4th Ed., Wiley, 2005, p. 239.
- ³⁵W.A. Hermann, M. Prinzh, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compound*, 2nd Ed., B. Cornils, W.A. Hermann (Eds.), VCH, Weinheim, 2002, p. 1119.
- ³⁶A. Varela-Álvarez *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 10583.
- ³⁷N. Kuźnik, S. Krompiec, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 222.
- ³⁸S. Krompiec *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **219**, 29.
- ³⁹S. Krompiec *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **248**, 198.
- ⁴⁰M. Urbala, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, **377**, 27.
- ⁴¹R. Kadyrov, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 1002.
- ⁴²S.E. Jr. Lehman *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **345**, 190.
- ⁴³S.H. Hong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17160.
- ⁴⁴B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 816.
- ⁴⁵A.K. Chatterjee *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3783.
- ⁴⁶S. Imhof *et al.*, *Chem. Commun.*, 2001, 1692.
- ⁴⁷C. Samoǳowicz *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 12981
- ⁴⁸Y.-J. Hu *et al.*, *Can. J. Chem.*, 2000, **78**, 838.
- ⁴⁹M. Urbala *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, **451**, 101.
- ⁵⁰M.G. Hamilton *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **680**, 143.
- ⁵¹N. Sarkar *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9222.
- ⁵²M. Arisawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4732
- ⁵³*N*-allyl-1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutane-1 sulfonamide C₄F₉SO₂NHCH₂CH=CH₂ (6) is prepared in 86% yield by reacting 1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutane-1 sulfonyl fluoride with allylamine and sodium methoxide in methanol for 1 h at 40 °C. Successively methanol was removed with rotary evaporation and the white residue was dissolved in THF. The resulting suspension was filtered to eliminate NaF and dried again. No further purifications were needed; the product is a white solid with mp 145 °C. ¹H NMR (300.1 MHz, CD₃OD): δ 5.93 (m, 1H, CH₂CH=CH₂), 5.42 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 3.55 (d, ³J_{H,H}=6.0 Hz, 2H, CH₂CH=CH₂); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₃OD): δ 130.9 (CH₂CH=CH₂), 121.6 (CH₂CH=CH₂), 120.5-105.5 (C₃F₇), 42.8 (CH₂CH=CH₂); ¹⁹F NMR (282.3 MHz, CD₃OD): δ -82.5 (t, ³J_{F,F}=9.5 Hz, CF₃), -115.9 (m, CF₂), -122.7 (s, CF₂), -127.2 (m, CF₂).
- ⁵⁴In a typical procedure a flask with magnetic stirrer was charged with *N*-allyl-1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutane-1-sulfonamide (1.500 g, 4.42 mmol) and 10 ml of anhydrous THF. After 5 min. 1.2 equivalents of KO^tBu were added (0.623 g, 5.55 mmol) and after 1 hour, 5 equivalents of methyl iodide (22.10 mmol, 1.44 ml) were added to the suspension. The reaction was carried out at 25 °C for 18 h. The crude product was analyzed after addition of water and extraction in CH₂Cl₂ by NMR spectroscopy and ESI-MS spectrometry. Spectroscopic data for 7: ¹H NMR (300.1 MHz, CD₃OD): δ 6.09 (m, 1H, =CH), 5.70 (m, 2H, =CH₂), 3.81 (d, ³J_{H,H}=4.0 Hz, 2H, CH₂), 3.12 (s, 9H, NCH₃). ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ 129.5 (=CH), 126.4 (=CH₂), 69.5 (m, NCH₂), 53.1 (m, NCH₃). ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -81.2 (tt, ³J=10.0, ⁴J=2.8, CF₃), -111.8 (m, CF₂), -122.6 (m, CF₂), -127.2 (m, CF₂). ESI-MS (MeOH, m/z): 100 (100) [N(CH₃)₃(CH₂CH=CH₂)]⁺; 299 (100) [C₄F₉SO₃]⁻. The data for the cationic moiety are in perfect agreement with those reported for the chloride salt [(CH₃)₃(allyl)N]Cl in Y.A. Lin, J.M. Chalker, B.G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16805.

Catalizzatori omogenei a base di rutenio per la trasformazione di building blocks perfluorurati

Catalizzatori omogenei, commercialmente disponibili, a base di complessi di rutenio sono strumenti fondamentali per la trasformazione di building blocks perfluorurati compatibili con l'ambiente. Questo articolo presenta alcuni esempi di reazioni che fanno uso di tre diversi complessi di rutenio(II): il complesso tris chelato carbonilclorodiruro[bis(2-(difenilfosfinoetil)ammino)rutenio(II) (un catalizzatore commerciale noto con il nome di Ru-MACHO), [RuClH(CO)(PPh₃)₃] e il catalizzatore di Grubbs di 2^a generazione CatMETium_RF3.

DARIO LAZZARI^a
 MARIA CRISTINA CASSANI^b
 MAURIZIO BERTOLA^a
 ROBERTO ROSSATO^a

^aMITENI SPA
 TRISSINO (VI)
^bDIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
 "TOSO MONTANARI"
 UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DARIO.LAZZARI@MITENI.COM
 MARIA.CASSANI@UNIBO.IT



EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL ACHIEVEMENTS ON THE IMMOBILIZATION OF HIGH-LEVEL NUCLEAR WASTES



SAFE AND LONG-TERM STABLE HIGH-LEVEL NUCLEAR WASTE CONFINEMENT IS A GOAL THAT SEEMS FAR FROM BEEN ACHIEVED, LIKE IN THE CASE OF THE IMMOBILIZATION OF MOLIBDENUM RADIONUCLIDES. HERE A STATE OF THE ART OF PROBLEMS AND CHALLENGES, WHERE THE SYNERGY OF EXPERIMENTS AND MODELLING ARISES AS THE BEST STRATEGY

High-level nuclear wastes (HLW) outcome from the production cycle of nuclear waste energy. They consist of liquid solutions and dredging sludge containing long-life radionuclides and, although barely constitute the 5% wt. of the total nuclear wastes, HLW emit the 98% of total radiation.

After the II World War, the countries that developed the nuclear technology for defense purposes (UK, France, USSR and USA) started to elaborate strategies for nuclear waste processing and disposal. The most effective and advanced procedure of spent fuel processing, which is now-a-days operated at the industrial scale, consists of 3 phases: i) recovery of residual U and Pu by organic solvents separation^{1,2,3}, ii) incineration of the remaining organic solutions which contain HLW and iii) chemical immobilization of solid state HLW by vitrification into borosilicate glass matrixes^{4,5}. Each country

that processes HLW have adopted its specific set of borosilicate compositions, which are optimized on the basis of HLW composition, for example R7T7 French glass contains Ca⁶, while the British MW glass contains Mg⁴. Although oxide-based glasses were found to be more effective in HLW confinement than metals or zeolites, they are metastable phases that naturally undergo irreversible transformation into stable crystalline phases on the long-term period. This kind of alteration is particularly expected for radionuclides having low solubility in borosilicate glasses, like Mo, and are known to compromise mechanical properties of the matrix, undermining the confinement power of the glass. Further alterations mechanisms, expected in deep geological disposal environment, are self-irradiation and self-heating caused by short-lived fission products (like ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs)⁷, and water

chemical attack. Borosilicate glasses have been elected among oxide-based glasses because, beyond a high load capacity of HLW⁴, they exhibit a "self-healing" power that prevents total matrix degradation. Actually, the presence of Si and Al ensures passivation to hydrolysis by the formation of a silicate gel layer⁸.

Although the aforementioned alteration mechanisms were widely understood by means of experimental investigations, modeling arose as an essential investigation protocol to understand and predict HLW glass behavior. Models are validated by comparing the obtained numerical data with experimental results on reference samples, like billions years old obsidians or non-radioactive homologous. The mutual employment of experimental and calculated data results in the so-called *computational-experimental approach*. This approach is essential to study the behavior on

* Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.

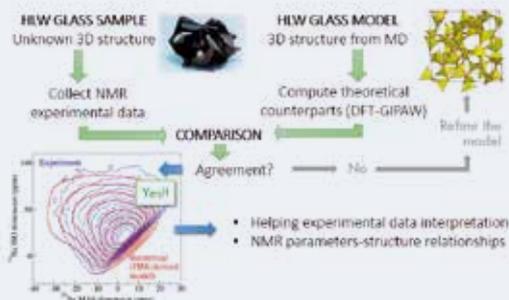


Fig. 1
The synergistic experimental-computational approach for structural characterization

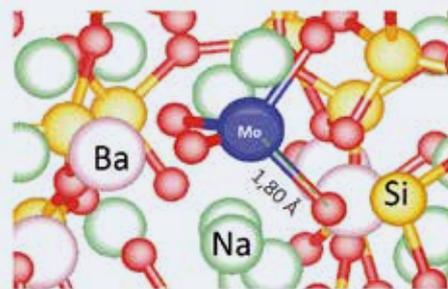


Fig. 2
Simulation of Mo environment: Mo-O bond length and tetrahedral coordination geometry

long-time scale of HLW glasses, which cannot be reliably investigated in the short-time scale of laboratories, or to predict structural arrangement in function of the composition, to guide experimentalists in the design of novel and more effective nuclear glass compositions. Our research group tuned the synergistic computational-experimental approach⁹ in order to study how to immobilize Mo radioisotopes in glass matrixes. In fact, Mo release is caused by Na-Mo chemical zoning, which induces the crystallization of Na_2MoO_4 phase undermining the whole glass mechanical durability. Moreover, Na_2MoO_4 is highly soluble in water, further increasing the probability of long-term and high-level environment contamination. With the aim to study how Na-Mo chemical zoning depends on composition, we adopted solid state Nuclear Magnetic Resonance as the experimental reference technique.

Fig. 1 explains how our approach works. For given samples, we collect NMR spectra and perform Neutron Diffraction (ND) analysis. At the same time, we generate structural models with various molecular dynamics protocols and calculate ND and NMR counterparts on the structural models. Whether the experimental data and the theoretical counterpart do not agree, we exclude or refine wrong protocols, depending on the seriousness of the disagreement, and repeat the comparison until a good agreement is found. For example, Fig. 2 shows the simulated Mo environment in a Ba-Na silicate glass: tetrahedral coordination and bond length agree with

previous experimental findings¹⁰. Many other comparisons on structural parameters confirmed the validity of the computational protocol, thus the next step will be NMR spectra interpretation and the elaboration of NMR-structure relationships. In summary, in this approach, experiment verifies the theory and theory explains the experiments. The potentiality of this method is to achieve an *in-silico* determination of a set of compositions that minimize Na-Mo chemical zoning and, in turn, maximize Mo immobilization power. The *in-silico* procedure is ways cheaper and less time-demanding than direct experiments. Moreover, it will be possible to provide experimentalists with spectroscopic fingerprints of strategic structural features that must be monitored in glass samples, like Na-Mo clustering and extra-framework cation intermixing.

Risultati sperimentali-computazionali nell'immobilizzazione di scorie nucleari ad alta radioattività

Il confinamento, sicuro e a lungo termine, di scorie nucleari ad alta radioattività è un obiettivo difficile da raggiungere. Una panoramica delle problematiche e delle possibili soluzioni ha portato la comunità scientifica a rivolgersi a un metodo sinergico computazionale-sperimentale.

REFERENCES

¹H. Kobayashi *et al.*, *Progr. Nucl. Energy*, 2005, **47**, 380.
²C. Rivier *et al.*, *Progr. Nucl. Energy*, 2013, in press.
³A. Dakshinamoorthy *et al.*, *Desalination*, 2008, **232**, 26.
⁴I.W. Donald *et al.*, *J. Mat. Sci.*, 1997, **32**, 5851.
⁵S.V. Stefanovsky *et al.*, *J. Alloys Compd.*, 2007, **444-445**, 438.
⁶P. Frugier *et al.*, *J. Mater. Res.*, 1997, **12**, 1946.
⁷W.J. Weber *et al.*, *J. Mater. Res.*, 1997, **12**, 1948.
⁸P. Frugier *et al.*, *J. Nuc. Mat.*, 2008, **308**, 8.
⁹T. Charpentier *et al.*, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 10550.
¹⁰G. Calas *et al.*, *J. Nucl. Mat.*, 2003, **322**, 15.

ELISA GAMBUIZZI - ALFONSO PEDONE

DIP. SCIENZE CHIMICHE E GEOLOGICHE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MODENA
E REGGIO EMILIA

ELISA.GAMBUIZZI@UNIMORE.IT



MULTIVALENT GLYCOCALIXARENES

WE HEREIN BRIEFLY INTRODUCE THE POTENTIALS OF GLYCOCALIXARENE AS MULTIVALENT LIGANDS. THEIR ABILITY TO INHIBIT SPECIFIC PROTEINS OR TO STIMULATE THE IMMUNE RESPONSE, IN FACT, DISCLOSES THE IMPORTANT ROLE THEY MIGHT PLAY IN BIONANOTECHNOLOGY AND IN NANOMEDICINE

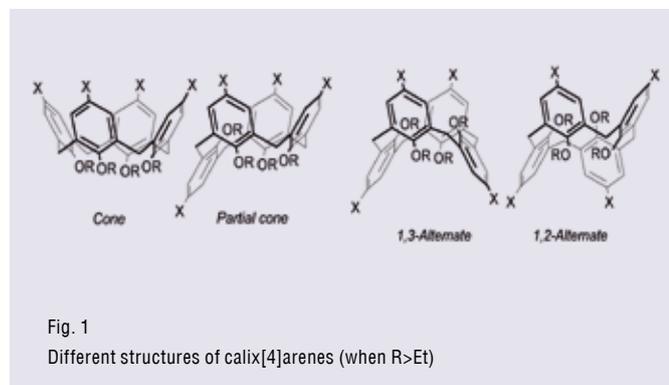


Fig. 1
Different structures of calix[4]arenes (when R>Et)

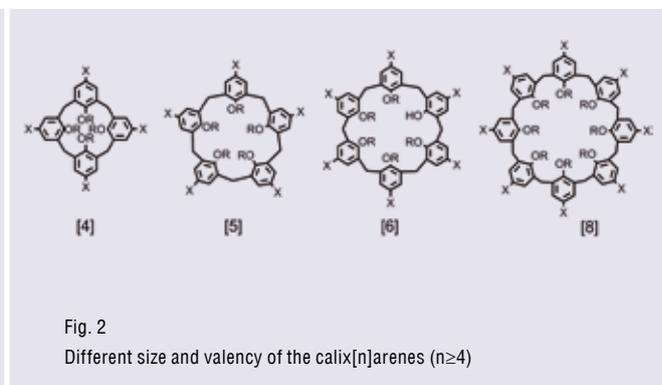


Fig. 2
Different size and valency of the calix[n]arenes (n≥4)

Calixarenes¹ are one of the most important classes of macrocycles developed in supramolecular chemistry², the chemistry of noncovalent interactions. Their name is due to the vase-like shape of these macrocycles which resembles that a Greek calix crater³. Especially in the case of the smallest macrocycle, the calix[4]arene, the functionalisation of the lower rim (phenolic O-atoms) with units larger than ethyl groups fixes the macrocycle in four different structures named by Gutsche as cone, partial cone, 1,3-alternate and 1,2-alternate, that are characterised by a different orientation of phenolic units into the space³ (Fig. 1).

The success of calixarenes in supramolecular chemistry is due, beside to their easy preparation even in kilo-scale, to their ability to selectively interact with cations⁴, anions and neutral molecules¹. More recently they have been also used as scaffolds for the construction of multivalent ligands⁵ taking advantage of the different valency they can reach by tuning the size of the macrocycle (Fig. 2) or of the different stereochemical orientation of the ligating units they can achieve by changing conformation.

Multivalency⁶, the ability of an entity/molecule to bind another entity/molecule via simultaneous and multiple interactions is an

important tool also widely used by Nature to make binding more efficient and selective. In particular, cells exploit multivalency to communicate and interact with other cells or entities through carbohydrate-protein interactions. These phenomena are of great importance in many physiological and pathological processes such as cell-cell communication, virus, toxin and bacterial invasion and tumour progression^{7,8}. The particular type of multivalency based on carbohydrate-protein interactions is also called cluster glycoside effect⁹ and involves, from one side, the glycocalyx, a complex array of oligosaccharides (glycoproteins and glycolipids) present on the cell surface and, from the other side, specific proteins named lectins present on the interacting species¹⁰. The design and synthesis of multivalent glycosylated structures, glycoclusters, thus appears to be a promising strategy to provide novel high-affinity ligands able to interfere and inhibit all the pathological processes where carbohydrate-protein interactions are involved^{7,8}. Calixarenes have therefore also been used as scaffolds for the preparation of multivalent glycoconjugates by linking carbohydrates, through a proper spacer, at the upper or lower rim and thus originating glyco-calixarenes. By inserting on the

glyco-calixarene sugar moieties specific for the target lectin it is therefore possible to obtain potent multivalent inhibitors of these proteins. Different successful studies have been reported in the literature dealing with glyco-calixarenes and the inhibition of a series of pathological processes of the cell. A first example refers to a tetra-sialylated calix[4]arene that protects cells from cytopathic effects when incubated with the influenza A virus and showing an anti-adhesive activity with an inhibition potency up ca. 300 times that of a monomeric model¹¹. Another study reports on the synthesis of a series of galactosyl- and lactosylthioureido calix[n]arenes for the inhibition of medically relevant VAA plant toxin and human galectins. The results obtained show that glyco-calix[6]- and -[8]arenes are able to inhibit the binding of galectin-4 to human pancreatic carcinoma cells with high potency. Moreover the 1,3-alternate calix[4]arene results the most efficient inhibitors of the binding of galectin-1 but does not recognize galectin-3, while its isomeric cone derivative (Fig. 3), simply differing in the stereochemical orientation of the lactose units in the space, strongly inhibits the adhesion of galectin-3 but not of galectin-1¹². Also, quite interestingly, galactose units clicked at the lower rim of calix[4]arenes strongly interact

* Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.

with *Pseudomonas Aeruginosa* Lectin A (PA-L) with a ca. 200 time increase in the binding compared to its monomeric counterpart and thus suggesting the use of these compounds as possible disaggregation agents of biofilms formed by this opportunistic human pathogen¹³. Glycocalixarenes have been also anticipated as potential site-specific drug-delivery systems. Their use for the noncovalent functionalization of liposome was explored and the 1,3-*alternate* glucosylated calix[4]arene resulted an useful bolaamphiphile to stabilize and rigidify liposome. Furthermore the presence of the glucosylcalixarene derivative in the liposome structure reduces the leakage of calcein from the liposome internal aqueous compartment and greatly enhances the entrapment of a lipophilic drug in the lipid bilayer.

Moreover, these glucosylated liposomes also show a specific multivalent interaction with Concanavalina A (a plant lectin used as model)¹⁴, thus demonstrating that the noncovalent functionalisation of liposome with multivalent glycosylated ligands might give the possibility to prepare efficient and stable drug delivery systems, potentially able to target specific lectins/cells (Fig. 4).

Finally, glycocalixarenes for the activation of the immune response were also developed. For example a cone calix[4]arene bearing four tumor associated antigen S-Tn at the upper rim and the immunoadjuvant PC₃S at the lower rim was studied. This derivative induces a more effective immune response than the monovalent reference compound when tested both at the same and at 4-fold higher concentration¹⁵.

In conclusions, glycocalixarenes strongly interact with biomacromolecules and especially with carbohydrate binding proteins, exploiting multivalency. The increasing number of publications and patents on this class of compounds testifies the growing interest for their application in nanomedicine for antiadhesion therapy, activation of the immune response, pathogen inhibition and targeted drug delivery.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Italian Ministry of Instruction, University and Research (MIUR, PRIN2010JMAZML MultiNanolta) and EU-COST Action CM1102 'MultiGlycoNano' for financial support.

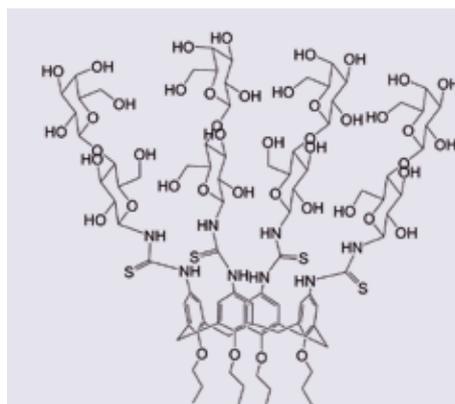


Fig. 3
Lactosylthioureido calix[4]arenes that inhibit galectin-3

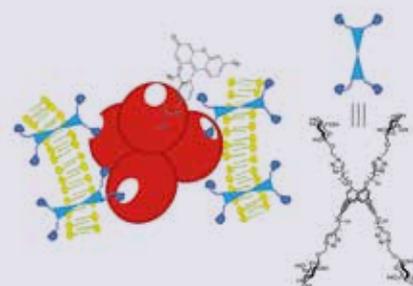


Fig. 4
Interaction of the glucosyl units of glyco-calixarene bolaamphiphiles included in a DOPC bilayer with ConA lectin

REFERENCES

- ¹L. Baldini *et al.*, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, Wiley & Sons, Chichester, 2012, Vol. 3, 863.
- ²J.W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, 2000.
- ³C.D. Gutsche, *Calixarenes: An introduction*, The Royal Society of Chemistry, 2008, 76.
- ⁴A. Casnati, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6827.
- ⁵L. Baldini *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 254.
- ⁶M. Mammen *et al.*, *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, 1998, **37**, 2755.
- ⁷H. Lis, N. Sharon, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 637.
- ⁸S.I. Hakomori, *Pure Appl. Chem.*, 1991, **63**, 473.
- ⁹J.J. Lundquist, E.J. Toone, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 555.
- ¹⁰A. Dondoni, A. Marra, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4949.
- ¹¹A. Marra *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 1396.
- ¹²S. Andrè *et al.*, *ChemBioChem*, 2008, **9**, 1649.
- ¹³S. Cecioni *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 13232.
- ¹⁴S. Aleandri *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, 2013, **11**, 4811.
- ¹⁵C. Geraci *et al.*, *Bioconj. Chem.*, 2008, **19**, 751.

Glyco-calixareni multivalenti

Nella presente rassegna vengono brevemente presentate le potenzialità dei glyco-calixareni come leganti multivalenti. La loro capacità di inibire specifiche proteine o stimolare la risposta immunitaria mette in luce l'importante ruolo che questi leganti possono avere nel campo delle bionanotecnologie e della nanomedicina.

MARTA GIULIANI - FRANCESCO SANSONE
ALESSANDRO CASNATI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA
UNIVERSITÀ DI PARMA

MARTA.GIULIANI@STUDENTI.UNIPR.IT



GOLD AND SILVER NANOPARTICLES IN POLYMERIC NANOCARRIERS: APPLICATIONS IN DRUG DELIVERY

GOLD NANORODS AND SILVER NANOPARTICLES HAVE BEEN SYNTHESIZED AND EMBEDDED INTO A BIOCOMPATIBLE POLYMERIC MATRIX. THE OBTAINED NANOSYSTEMS SHOWED PROMISING EFFICACY AS THERANOSTIC AGENTS AGAINST GLIOBLASTOMA MULTIFORME

Glioblastoma multiforme (GBM) is a solid primary brain tumor with a dramatic scenario due to a median survival of less than one year after diagnosis. Despite surgery, radiotherapy and chemotherapy, GBM remains almost fatal within two years. The necessity to develop tools for the treatment as well as early diagnosis of GBM has assumed enormous importance due to the always-increasing number of patients affected by this pathology. Metallic nanoparticles have been recognized as one of the most powerful tool in nanomedicine field. Particularly gold nanorods (GNRs) and silver nanoparticles (AgNPs), due to their special properties, could find many applications in fields such as diagnostic imaging, hyperthermia and cancer therapy. AgNPs are well known as antibacterial but they seem able also to induce cells death and they could find applications as potential antitumor drugs. GNRs may find applications in hyperthermia and cancerous tissues ablation, but also in the field of diagnostic imaging, thanks to the specific light radiation absorption at wavelength around 800 nm, where the absorption by tissues is negligible. Moreover, the exploitation of these two properties leads to applications in the newly field of *theranostic*, the combination between therapy and diagnosis¹.

Either gold and silver nanostructures have been synthesized with the "salt reduction" method: GNRs coated with the surfactant agent hexadecyl-trimethyl-ammonium-bromide (CTAB) were prepared in presence of ascorbic

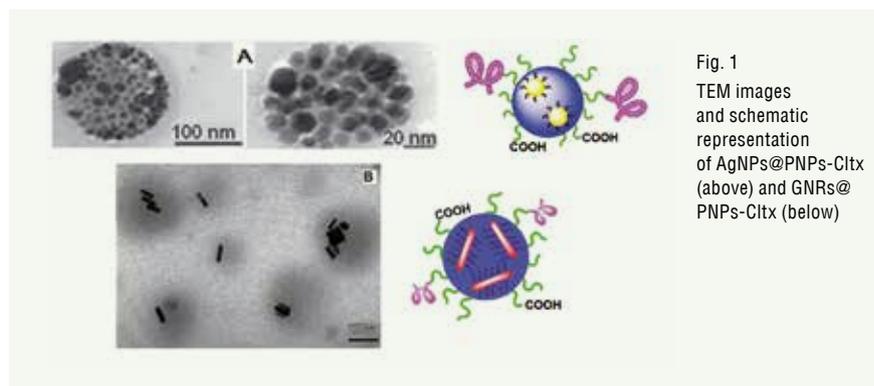


Fig. 1
TEM images and schematic representation of AgNPs@PNPs-Citx (above) and GNRs@PNPs-Citx (below)

acid and silver nitrate, using a seed mediated growth process². AgNPs were obtained by reduction of silver nitrate with glucose in presence of polyvinylpyrrolidone as stabilizing agent. All the so-obtained nanoparticles are water dispersible; in order to allow the following steps it is important to render them lipophilic, instead of hydrophilic, thus they were coated with the specifically designed organic ligand ethyl 11-(4-mercaptobenzamido)undecanoate (1). This process also removed unwanted cytotoxic ligand (especially CTAB) from the surface of nanoparticles. For a drug delivery aim the so-obtained GNRs-1 and AgNPs-1 were then entrapped into biodegradable and biocompatible polymeric nanoparticles (PNPs). The polymer chosen for this purpose has been the well-known PLGA-*b*-PEG-COOH: it is particularly suitable because it is Food and Drug Administration (FDA) approved and able

to self-assemble forming water-dispersible micelles with a nanometric size, which can host in their core lipophilic moieties, such as drugs or nanoparticles, and spread them within the body³. By using the nanoprecipitation or the oil-in-water technique, GNRs@PNPs and AgNPs@PNPs were prepared. Moreover, the newly discovered drug Alisertib (Ali), currently in preclinical trials as antitumor drug, was entrapped into the same PNPs. In addition, both AgNPs and Alisertib were entrapped simultaneously in the core of the same PNPs in order to evaluate their synergistic effect. All the so-obtained nanosystems present on their external surface a huge amount of carboxylic acids, deriving from the used copolymer. These carboxylic acids have been exploited for the surface decoration with active targeting agents: indeed, it is of crucial importance to have specific recognizable

* Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.

agents exposed on the outer shell of nanoparticles for an active and more efficient delivery of the entire nanosystems within the body. As targeting agent chlorotoxin (Cltx), a 36-amino acids peptide that specifically binds to metalloproteinase-2 (MMP-2), enzyme over-expressed in brain cancer, was selected. By using the classical 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) chemistry an amide bond between the micelles' carboxylic acids and the free terminal amino group of Cltx was created. When necessary to better visualize the nanosystems with common imaging techniques also a cyanine (Cy5.5) was conjugated on the micelles' outer shell, following the same procedure, or the radioisotope ^{99m}Tc ^{4,5}.

As a general result nanocarriers with a diameter around 100-150 nm were obtained, with low polydispersity index ($\text{PDI} < 0.25$) and highly negative ζ -potential values (-40/-20 mV); the dry matters were generally found around 4-6 mg/ml with significant metal contents (200-400 ppm). All nanosystems underwent both *in vitro* and *in vivo* effectiveness tests. GNRs-based nanosystems were tested on healthy (Balb/3T3) cell line at different concentrations for 72 h, where they showed good biocompatibility even at quite high concentrations (20-40 μM). Indeed, the same nanosystems were tested as contrast agent for optoacoustic imaging: GNRs@PNPs-Cltx was found to be promising, with good enhancement of signal even at low concentrations, both in alginate spheres model or when incubated with glioblastoma cell line (U87MG). In addition to imaging capabilities, also therapeutic possibilities of these nanosystems were tested, exploiting the local hyperthermia developed by GNRs when exposed to laser radiation; cell line U87MG incubated with GNRs-1@PNPs-Cltx and irradiated with appropriate laser radiation showed almost complete cells death while nothing happened to not irradiated cells, thus these can be considered incredibly promising results. Finally tumor retention after intratumoral administration of the nanosystems in glioblastoma bearing mice was evaluated: the results clearly confirm the importance of the active targeting because only the nanosystem with Cltx remains in tumor for days after injection, while in the case of the nanosystem without Cltx the elimination from the tumor results much more faster⁶.

Concerning AgNPs, we decided to evaluate the cytotoxicity of the nanosystems in order to select a good candidate as antitumor drug. All nanosystems were tested at different concentrations and for different exposure times onto U87MG cell line. The results showed that AgNPs@PNPs-Cltx is quite cytotoxic ($\text{IC}_{50} = 45 \mu\text{M}$). Interestingly a high synergistic effect has been found for the nanosystem containing AgNPs and Alisertib, which showed an IC_{50} of only 0.01 μM , lower also than the one obtained for Alisertib alone (0.02 μM). The same nanosystems were tested *in vivo*: first of all, biodistribution of the nanosystems in tumor bearing mice was observed, exploiting the radioisotope ^{99m}Tc incorporated on the micelles' surface. The results showed a significant accumulation in tumor (more than 5%) compared to healthy tissues (less than 2%) for the nanocarrier with Cltx. Finally, a real therapeutic efficacy test was performed: glioblastoma bearing mice were injected with the nanosystems once at day 24 after tumor inoculation and the tumor mass was monitored until day 45. The results obtained were extremely promising because for the nanocarrier containing both AgNPs and Alisertib with Cltx a tumor reduction of 22% was observed, compared to the non-treated control mice⁷. This confirms the possibility to exploit silver and its synergistic effect with Alisertib as a real antitumor drug. In conclusions, new and promising

multifunctional nanosystems based on noble metal nanoparticles of gold and silver, entrapped in a protective and biodegradable polymer shell have been developed: these nanosystems showed potential capacity for cancer treatment as early diagnostic and therapeutic tools. These properties may open the doors for a real theranostic approach against glioblastoma multiforme and cancer in general.

REFERENCES

- ¹P.K. Jain, *Accounts Chem. Res.*, 2008, 1578.
- ²B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, *Chem. Mat.*, 2003, **15**, 1957.
- ³E. Locatelli, M. Comes Franchini, *J. Nanop. Res.*, 2012, **14**, 1316.
- ⁴E. Locatelli *et al.*, *Adv. Healthcare Mat.*, 2012, **1**, 342.
- ⁵M. Comes Franchini *et al.*, *J. Mat. Chem.*, 2010, **20**, 10908.
- ⁶E. Locatelli *et al.*, *J. Nanop. Res.*, 2014, **16**, 2304.
- ⁷E. Locatelli *et al.*, *Nanomedicine*, 2014, **9**, 839.

Nanoparticelle di oro e argento in nanovettori polimerici: applicazioni nel rilascio di farmaci

Con metodiche ben riproducibili è stato possibile sintetizzare nanoparticelle di oro e argento intrappolate in matrici polimeriche biocompatibili: esse si sono rivelate promettenti agenti terapeutici e/o diagnostici per la lotta contro il cancro.

ERICA LOCATELLI
MAURO COMES FRANCHINI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
"TOSO MONTANARI"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
ERICA.LOCATELLI2@UNIBO.IT

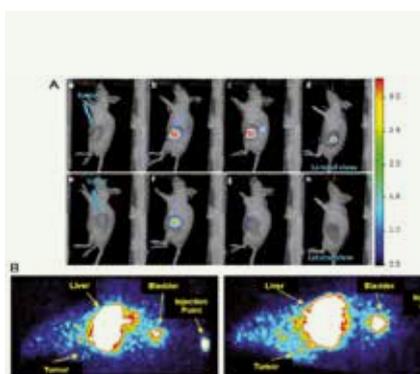


Fig. 2
A. permanence of GNRs@PNPs-Cltx (a-d) and GNRs@PNPs (e-h) in tumor bearing mice after intratumoral injection. B. biodistribution of Ag@PNPs (left) and Ag@PNPs-Cltx (right) in tumor bearing mice



DEVELOPMENT OF DIAGNOSTIC AMPEROMETRIC AND PIEZOELECTRIC IMMUNOSENSORS BASED ON HUMAN OPEN-tTG FOR RECOGNITION OF ANTI-tTG ANTIBODIES IN CELIAC DISEASE

IN THIS WORK, NOVEL AMPEROMETRIC AND PIEZOELECTRIC IMMUNOSENSORS BASED ON THE IMMOBILIZATION OF TISSUE TRANSGLUTAMINASE IN ITS OPEN CONFORMATION (OPEN-tTG) WERE DEVELOPED. BOTH IMMUNOSENSING STRATEGIES ALLOWED TO OBTAIN A RELIABLE MODEL FOR THE FABRICATION OF DIAGNOSTIC DEVICES FOR THE DETERMINATION OF ANTI-tTG ANTIBODIES IN SERUM OF CELIAC PATIENTS

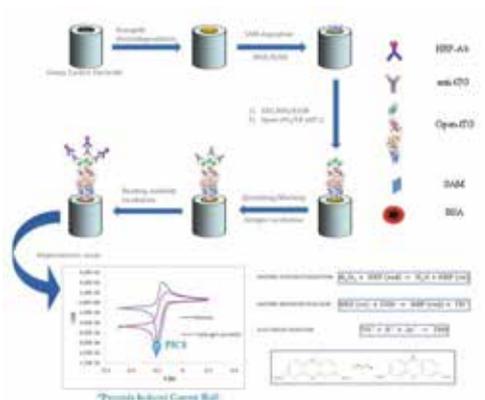


Fig. 1
Schematic depiction of the amperometric immunosensors set-up. The models are not in scale

Celiac disease (CD) is an autoimmune disorder that occurs in genetically predisposed people after the ingestion of gliadin, a prolamin found in wheat and other common grains, such as barley and rye. The rapidly increasing prevalence of CD, now recognized as one of the most common chronic disease in the world, has focused research interest towards its early and reliable diagnosis.

Although duodenal biopsy remains the definitive approach for unequivocal diagnosis, serological blood tests of specific antibodies are the first-line investigation required. Some biomarkers¹ are involved in this disease and specific autoantibodies, such as anti-

tissue transglutaminase (anti-tTG), anti-endomysium (anti-EMA) and anti-deamidated gliadin peptide antibodies, are used for the diagnosis. In particular, assays based on detection of anti-tTG, which is present at high concentration in celiac patients, have been demonstrated very sensitive and specific². The diagnostic protocol specific for CD involves as first step the determination of IgA anti-tTG, in order to assess the occurrence of deficiency of this immunoglobuline isotype. However, it has to be taken into account that in about 2% of cases an IgA deficiency occurs, leading to false negative results, so that IgG anti-tTG antibodies screening should be performed³.

In doubtful situations, in which the dosage of anti-tTG antibodies may give false negative results, the search for EMA antibodies and/or a small intestinal biopsy could be carried out. Due to the high prevalence of CD, the development of rapid, sensitive, simple and reliable analytical methods for early diagnosis and follow-up are required as a valid alternative to classic colorimetric assay, such as ELISA. In this context, biosensors offer a powerful alternative to traditional methods for new devices with diagnostic application, in which a more accurate, fast, low cost and especially *in situ* analysis is needed.

Recently, it has been demonstrated that tTG

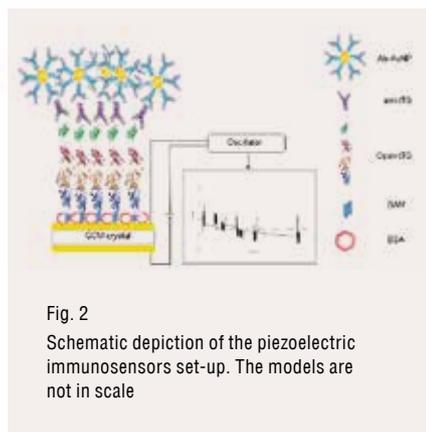


Fig. 2
Schematic depiction of the piezoelectric immunosensors set-up. The models are not in scale

enzymatic activity is tightly regulated, requiring in particular the presence of Ca^{2+} ions as well as an intra-molecular disulfide bond to induce tTG structural changes from close to open conformation. Thus, the extended structure exposes the site involved in the catalytic activity, so increasing autoantibody binding^{4,5,6}. Actually, the open and active tTG presents a higher diagnostic accuracy with respect to the close conformation: the latter form is generally present in healthy tissue, whereas the extended one is more prominent during inflammation. Some studies concerning the fabrication of electrochemical and optical immunosensors for the detection of anti-tTG antibodies have been published⁷, but until now no studies deal with the immobilization of the Open-tTG as receptor.

In this work we proposed new amperometric and piezoelectric immunosensors based on covalent immobilization of the Open-tTG for the detection of IgG and IgA antibodies in human sera by exploiting nanostructured materials in order to develop biomedical devices as high and sensitive diagnostic tools^{8,9}.

Amperometric determination

The electrochemical immunosensing strategy combines the advantages taken from immunochemical assays with the high sensitivity of electrochemical transduction. The glassy carbon electrodic substrate was electrochemically functionalized with gold nanoparticles leading to amplification of the immunological reaction. In order to obtain a robust and repeatable functionalization of the transducer surface, we used a self-assembled

monolayer (SAM) of 11-mercaptoundecanoic acid (MUA), which allows the covalent binding of the bioreceptor through its amino groups. In addition, particular attention was paid to chemometric experimental design-based optimization that allows to identify the best conditions for the quantification of both human IgA and IgG antibodies. The presence of human antibody analytes in diluted human serum was recorded using horseradish peroxidase labeled anti-human antibodies that provided an enzyme based electrochemical signal (Fig. 1). After sensor validation, its reliability was investigated by using a commercial ELISA kit to confirm the achieved results, proving that the devised sensor has a lower threshold value and is able to discriminate between negative and positive samples.

Quartz crystal microbalance (QCM) determination

The QCM-based sensors are gaining an increasing interest as alternative devices for biosensing application and clinical bioassay in liquid phase, due to high sensitivity, low-cost and suitability for real-time monitoring of the sensor set-up.

The piezoelectric transduction, using QCM liquid/flow cell, is based on the same immunosensing strategy, involving the immobilization of the Open-tTG on the batch gold surface (Fig. 2). For reliable QCM biosensor applications, the properties of liquid phase should be taken under strict control and should not significantly change during analysis. In addition, the use of a cell operating in laminar flow conditions allows to minimize mechanical perturbation and to stabilize the recorded signal. In this context, the liquid phase detection conditions were properly selected in order to have good signal stability both in dynamic and in static mode. Since the values of frequency shift recorded during sample incubation were not high enough to reach the requested sensitivity for accurate diagnostic purpose, the sensor response was enhanced by final exposition to ten nm-sized Ab-AuNPs. In that way we were able to obtain an enhanced mass variation, which was recorded as an improved frequency shift, proportional to the amount of immobilized analyte. Optimization of the operating conditions by experimental design allowed us to obtain a reliable immunosensor with high potential as diagnostic device.

Conclusions

The results show that both methodologies are in good agreement. The use of nanotechnologies allows to obtain devices combining multiple benefits in terms of miniaturization, low cost, simplified instrumentation and high reproducibility of the response.

The proposed sensors were demonstrated to be highly reliable, with a clinically relevant dynamic range and good sensitivity, suitable for diagnostic purpose.

REFERENCES

- ¹F. Bianchi *et al.*, *Anal. and Bioanal. Chem.*, 2014, **406**, 15.
- ²M.M.P.D. Neves *et al.*, *Anal. and Bioanal. Chem.*, 2010, **397**, 1743.
- ³M. Vives-Pi *et al.*, *J. Clin. Gastroenterol.*, 2013, **47**, 308.
- ⁴E.B. Roth *et al.*, *Autoimmunity*, 2003, **36**, 221.
- ⁵D.M. Pinkas *et al.*, *PLoS Biol.*, 2007, **5**, 2788.
- ⁶J. Stamnaes *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2010, **282**, 25402.
- ⁷S.V. Kergaravat *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, 2013, **48**, 203.
- ⁸A. Manfredi *et al.*, *Sensor Actuat. B Chem.*, 2014, **201**, 300.
- ⁹M. Giannetto *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, 2014, **62**, 325.

Sviluppo di immunosensori amperometrici e piezoelettrici per la rivelazione di anticorpi anti-tTG nella diagnosi della malattia celiaca

Il presente lavoro riguarda la realizzazione di immunosensori a trasduzione amperometrica e piezoelettrica, basati sull'immobilizzazione della transglutaminasi tissutale in forma aperta (Open-tTG). Entrambe le strategie hanno permesso di ottenere un modello affidabile per la messa a punto di dispositivi diagnostici per la determinazione di anticorpi anti-tTG in siero di pazienti celiaci.

ANITA MANFREDI - ELEONORA UMILTÀ
MARCO GIANNETTO - MONICA MATTAROZZI
MARIA CARERI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA
UNIVERSITÀ DI PARMA

ANITA.MANFREDI@STUDENTI.UNIPR.IT



ALLA RICERCA DELL'ELEMENTO INVISIBILE



SETTANTACINQUE ANNI DOPO LA SUA SCOPERTA, L'ASTATO CONTINUA AD ESSERE L'ELEMENTO NATURALE PIÙ SFUGGENTE. L'INTERESSE TEORICO E IL POSSIBILE USO TERAPEUTICO DEL SUO ISOTOPO ARTIFICIALE ^{211}At NE FANNO UN SOGGETTO DI GRANDE ATTUALITÀ E INTERESSE

Fino al 1940 la tavola periodica ufficiale conteneva gli elementi noti fino al numero atomico $Z=92$, quello dell'uranio. Eppure c'era ancora qualche buco vuoto. Mancava di sicuro l'elemento dal numero atomico 61 (E61), mentre quelli al numero atomico 85 e 87 (rispettivamente eka-iodio ed eka-cesio) erano solo proposte derivanti da studi che non trovavano ancora sufficienti conferme (E87)¹ o di cui non c'era alcuna prova certa (E61 e E85). Qualcuno aveva arbitrariamente dato loro un nome (anzi più di uno per lo stesso elemento) e un simbolo, e circolavano tavole periodiche praticamente complete². La ricerca dell'elemento E85 era la più attiva, e anche la più difficile da realizzare. Dopo diversi annunci rivelatisi falsi o poco accurati³, nel 1940 venne pubblicata per la prima volta la preparazione dell'elemento 85 attraverso la reazione $(^{209}\text{Bi}(\alpha,2n)^{211}\text{85})$. Si trattava di una reazione nucleare nella quale un target dell'unico isotopo stabile del bismuto (Bi-209) era bombardato con particelle alfa di 32 MeV di energia⁴. L'isotopo prodotto (E85-211) era instabile e decadeva dopo una manciata di ore alternativamente a Po-211 e Bi-207 attraverso due meccanismi indipendenti. Sette anni più tardi all'elemento veniva dato il nome di astato, *l'instabile*⁵.

Un elemento naturale o sintetico?

Negli anni in cui a Berkeley (California) Corson, MacKenzie e Segrè facevano la scoperta dell'astato (il cui simbolo divenne At)

mettendo a frutto la disponibilità del famoso ciclotrone da 60" di Lawrence, in Europa diversi laboratori usavano estenuanti metodi radiochimici nella ricerca di nuovi isotopi. Toccò a un laboratorio austriaco tutto al femminile fare la scoperta più importante. A Vienna, Berta Karlik e la sua allieva Traude Bernert ebbero il merito di dimostrare che l'astato è un elemento naturale, sebbene molto speciale^{6,7}. Il titolo (tradotto in inglese) del loro contributo più importante "Element 85 in the Natural Disintegration Series"⁷ non poteva essere più diverso da quello dei fisici americani "Artificially Radioactive Element 85"⁴. Naturalmente tutti avevano ragione.

Infatti, Karlik e Bernert dimostrarono che alcuni isotopi dell'astato sono presenti nelle serie di decadimento naturale dell'uranio (e del torio) (Fig. 1). In particolare, i minerali di uranio producono naturalmente un numero estremamente limitato di atomi di At, subito destinati a trasformarsi in altri elementi. Questo fa dell'astato l'elemento naturale più raro sulla terra, con un'abbondanza stimata di 0,07 g⁸. Per usare parole simili a quelle del geniale

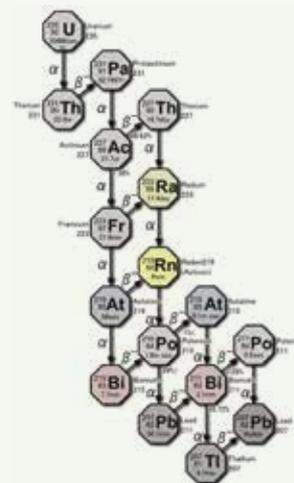


Fig. 1
Serie di decadimento di U-235 (fonte Tosaka /Wikimedia Commons/Public Domain)

e vulcanico Theodore Gray "l'astato è la delusione più cocente per il collezionista di elementi. Non si può comprare, non si può esibire, semplicemente non ce n'è abbastanza e per un tempo sufficiente"⁹.

Oltre a diversi isotopi metastabili, dei 31 isotopi dell'astato finora noti (con numero di massa che va da 193 a 223) solo 5 sono stabili per qualche ora (At-207, At-208, At-209, At-210, At-211), nessuno dei quali è presente in natura. Il più longevo tra questi

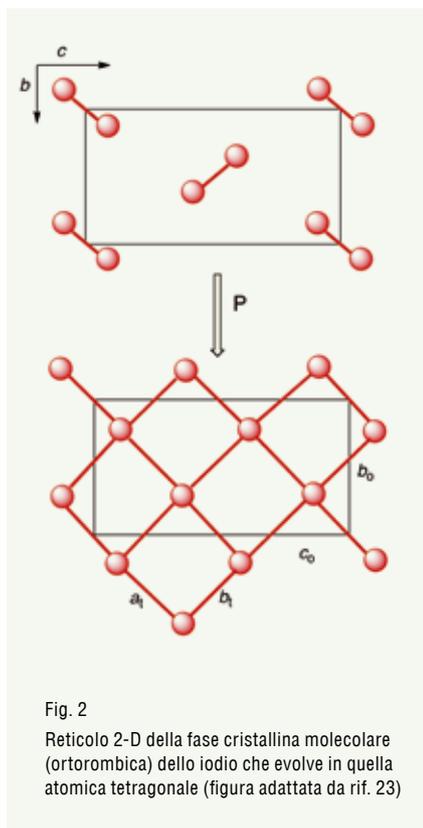


Fig. 2
Reticolo 2-D della fase cristallina molecolare (ortorombica) dello iodio che evolve in quella atomica tetragonale (figura adattata da rif. 23)

è l'At-210 con un tempo di emivita di 8,1 h, seguito dall'At-211 - quello preparato da Corson e colleghi - il cui tempo di emivita è stato rideterminato a 7,2 h¹⁰. Questa caratteristica non secondaria dell'astato, abbinata alla sua rarità, ha determinato la quasi completa assenza di misure sperimentali di proprietà fisiche fondamentali di questo elemento. Per fare un esempio, il potenziale di prima ionizzazione (che rappresenta un forte indicatore della reattività chimica dell'elemento) è stato finalmente misurato utilizzando il progetto ISOLDE del CERN di Ginevra¹¹ solo nel corso del 2013¹². Naturalmente anche le caratteristiche più semplici di un elemento (il suo colore ad esempio) rimarranno sconosciute fintanto che non ne saranno prodotte quantità sufficienti^{13,14}.

Di cosa parliamo quando parliamo di alogeni

Dunque, se si vuole conoscere l'astato bisogna prepararlo artificialmente (mediante un ciclotrone per esempio) o studiarlo

con metodi teorici. Mentre la disponibilità di quantità ragionevoli dell'elemento è limitata per ovvie ragioni (non ultime quelle economiche), diverse stime di proprietà e comportamenti sono state efficacemente effettuate^{15,16}. In larga misura si è trattato di trovare conferme all'idea che il comportamento chimico e fisico dell'astato fosse in qualche modo simile a quello degli altri elementi noti del gruppo a cui era già stato assegnato da Mendeleev. Questa idea fu già esplorata nel primo studio al Radiation Laboratory di Berkeley⁴. La conclusione fu che l'astato fosse chimicamente molto più simile al polonio (l'elemento precedente nel periodo) che non allo iodio (l'elemento precedente nel gruppo). Ma soprattutto si sottolineava che le sue caratteristiche fossero marcatamente metalliche⁴.

Si è visto successivamente che, mentre una parte della chimica degli alogeni può essere valida anche per l'astato, le somiglianze tra iodio e astato non sono né ovvie né tutte prevedibili¹⁷. Sebbene ci si potrebbe aspettare che le maggiori differenze debbano essere previste tra gli elementi 6p (come l'At) e quelli 7p (elementi con Z=113-118) a causa degli enormi effetti spin-orbita per quest'ultimi, è ormai acclarato che l'insieme combinato di effetti relativistici e spin-orbita possa spiegare la variazione di caratteristiche degli elementi nei gruppi np¹⁸. Questo risultato tuttavia potrebbe non essere sufficiente a scongiurare lo sfaldamento della relazione gruppo-comportamento che è stata alla base della tavola periodica nella forma che abbiamo utilizzato fino ad oggi¹⁹.

Convenzionalmente, il gruppo degli alogeni è costituito dagli elementi stabili F, Cl, Br e I, dal naturalmente radioattivo At, e dall'elemento artificiale E117 (la cui recente scoperta²⁰ non è ancora ufficiale²¹). Dei primi quattro elementi sappiamo che la caratteristica fondamentale è quella di essere specie molecolari biatomiche e che, a pressione ordinaria e T opportuna, formano cristalli molecolari isolanti. È noto anche che l'applicazione di una forte pressione alla fase solida ordinaria dello iodio (fase ortorombica *Cmca*) provochi l'avvicinamento progressivo e continuo delle unità I₂ fino alla formazione di un *solido metallico molecolare* in una fase solida incommensurata già a 16 GPa, con successiva formazione di una fase cristallina metallica monoatomica (la cosiddetta fase II

dello iodio) a valori di pressione maggiore²². Studi teorici recenti a livello DFT hanno messo in evidenza contemporaneamente una somiglianza e una differenza sostanziale di comportamento tra iodio e astato²³. Effettuando i calcoli a livello di approssimazione relativistico-scalare, entrambi gli elementi iodio e astato risultano essere solidi molecolari cristallini nello stato fondamentale a pressione ordinaria (confermando la comune fase ortorombica *Cmca*), ed entrano in una fase monoatomica metallica (tetragonale *I4/mmm*) ad alta pressione (rispettivamente a 21 GPa per lo iodio e a 15 GPa per l'astato) (Fig. 2). I risultati del calcolo cambiano drasticamente quando si introducono gli effetti spin-orbita²³. Mentre per lo iodio si ottiene solo un valore di pressione più bassa (16 GPa invece di 21 GPa) per la transizione alla fase metallica monoatomica, per l'astato lo stato fondamentale è ora rappresentato dalla fase cristallina metallica non-molecolare *I4/mmm*. Dunque, secondo questi calcoli l'astato è un *solido metallico monoatomico* a pressione e temperatura ambiente, una caratteristica che gli alogeni più leggeri (tranne il fluoro) raggiungono solo a pressioni via via più elevate man mano che Z diminuisce. Ad esempio, la pressione prevista per la comparsa della fase monoatomica del cloro è 180 GPa, mentre la scomparsa del *band gap* nella struttura di banda (e quindi la comparsa

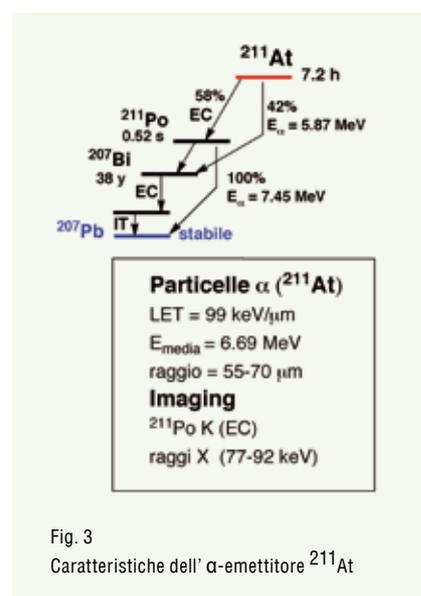


Fig. 3
Caratteristiche dell'α-emettitore ²¹¹At



del carattere metallico del cloro) si dovrebbe ottenere intorno a 140 GPa.

Un astato per la vita

L'isotopo artificiale ^{211}At è il più importante radionuclide dell'astato, in primo luogo per il suo tempo di emivita (7,2 h) che ne permette la preparazione, la sua manipolazione, l'assunzione e la successiva trasformazione/eliminazione. Inoltre, ^{211}At è un emettitore alfa del 100% attraverso un decadimento alfa per il 42% e un processo di cattura di elettrone per il 58% (seguito da un decadimento alfa veloce del 100%) (Fig. 3). Altre caratteristiche estremamente importanti di questo α -emettitore (energia di emissione, assenza di figlie a lungo tempo di vita, tossicità limitata, possibilità di effettuare il labeling di molecole, ecc.) ne fanno il radioisotopo più interessante per la radioterapia localizzata con particelle alfa (*Targeted Alpha Therapy*). Questo tipo di radioterapia risulta particolarmente importante per il trattamento di tumori recidivi, ovvero molto circoscritti, o quando le cellule maligne si trovano vicine ad organi vitali. In questi casi è essenziale l'utilizzo di radiazioni con trasferimento lineare di energia (LET) più efficace rispetto a quelle beta o gamma, ma che provocano danni solo a breve raggio. Ad esempio particelle alfa di energia nel range 6-8 MeV hanno un effetto citotossico nei tessuti circostanti nel raggio di 50–80 μm , e cioè per distanze di pochi diametri di cellula. Inoltre, la formazione di raggi X K- α del ^{211}Po permette di fare un imaging SPECT ideale della distribuzione del radioisotopo ^{211}At e della sua attività. Sulla base di tutte queste indicazioni, possiamo quindi capire perché ^{211}At è fortemente concorrenziale con altri α -emettitori attualmente di interesse nel campo della medicina nucleare (^{149}Tb , $\tau=4,1$ h; ^{212}Bi , $\tau=60,1$ min; ^{213}Bi , $\tau=45,6$ min; ^{223}Ra , $\tau=11,4$ d; ^{224}Ra , $\tau=3,7$ d; ^{225}Ac , $\tau=10$ d; ^{227}Th , $\tau=18,7$ d; ^{253}Es , $\tau=20,4$ d; ^{255}Fm , $\tau=20,1$ h).

Ciclotrone cercasi

I problemi dell'uso dell' ^{211}At nell' α -radioterapia sono tutti legati alla produzione del radioisotopo e a un'efficace labeling di molecole atte a fungere da radiofarmaco. Ma mentre la sintesi di radiofarmaci contenenti ^{211}At può essere ormai considerata largamente realizzabile²⁵, la produzione dell'isotopo è fortemente depressa e notevolmente inferiore alle necessità.

Oggi il metodo di produzione più utilizzato è il bombardamento di un target di bismuto naturale (Bi-209) con un fascio di particelle alfa di energia compresa tra il livello di soglia di 20 MeV e il valore limite superiore di 28 MeV (per valori superiori si attiverebbe la formazione di ^{210}At e quindi della sua pericolosissima figlia ^{210}Po). Ma mentre il numero di ciclotroni oggi in grado di produrre fasci simili è discretamente alto (sono circa una trentina in 20 Paesi, incluso quello italiano di Ispra)²⁶, la maggior parte di essi è impegnato in altre produzioni che utilizzano ad esempio fasci di protoni (come per la produzione di ^{123}I) o è in via di dismissione. Dunque la maggior parte dei ciclotroni esistenti o è troppo vecchia o è di difficile conversione. D'altra parte per adeguare i potenziali impianti di produzione esistenti (o costruirne di nuovi, inclusi nuovi acceleratori lineari) è necessario prima dimostrare l'efficacia terapeutica della radioterapia mediante ^{211}At . Ad oggi sono pochissimi i casi di applicazione clinica del metodo²⁴. Per aumentarne il numero sarebbe necessario avere una fornitura continua e duratura del radioisotopo, così come sarebbe necessario investire in un maggior numero di sperimentazioni cliniche. Un problema quasi irrisolvibile se non attraverso un forte intervento pubblico.

BIBLIOGRAFIA E NOTE

- ¹La tesi di dottorato di Marguerite Perey venne presentata all'Università di Parigi solo nel 1946. Tuttavia, la scoperta dell'elemento 87 risaliva al 1939 (M. Perey, *Comptes Rendus*, 1939, **208**, 97). Curiosamente, nel lavoro a stampa non comparivano né il suo supervisore ufficiale (André Debierne) né quello effettivo (il premio Nobel Irene Joliot-Curie), entrambi coinvolti nella scoperta.
- ²R.F. Trimble, *J. Chem. Edu.*, 1975, **52**, 585.
- ³W. Minder, *Helv. Phys. Acta*, 1940, **13**, 144; A. Leigh-Smith, W. Minder, *Nature*, 1942, **150**, 767.
- ⁴D.R. Corson *et al.*, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 672.
- ⁵D.R. Corson *et al.*, *Nature*, 1947, **159**, 24.
- ⁶B. Karlik, T. Bernert, *Naturwiss.*, 1942, **30**, 685.
- ⁷B. Karlik, T. Bernert, *Z. Phys.*, 1944, **123**, 51.
- ⁸I. Asimov, *J. Chem. Edu.*, 1953, **30**, 616.
- ⁹T. Gray, *The Elements: A Visual Exploration of Every Known Atom in the Universe*, Black

Dog & Leventhal Publishers, 2009.

- ¹⁰<http://ie.lbl.gov/toi/listnuc.asp?sql=&Z=85>.
- ¹¹E. Kugler, *Hyperf. Interact.*, 2000, **129**, 23.
- ¹²S. Rothe *et al.*, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1835.
- ¹³D.S. Wilbur, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 246.
- ¹⁴E. Scerri, *A Tale of Seven Elements*, Oxford University Press, 2013.
- ¹⁵A. Serov *et al.*, *Radiochim. Acta*, 2011, **99**, 593.
- ¹⁶Z. Chang *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 13388.
- ¹⁷J. Champion *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 14984.
- ¹⁸A. Yakushev *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 1624.
- ¹⁹E. Scerri, *Sci. Am.*, 2013, **308**(6), 10.
- ²⁰Y. Oganessian *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 142502.
- ²¹F. Neve, *Chimica e Industria*, 2010, **92**(7), 128.
- ²²T. Kenichi *et al.*, *Nature*, 2003, **423**, 971.
- ²³A. Hermann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 116404.
- ²⁴M.R. Zalutsky, M. Pruszyński, *Curr. Radiopharm.*, 2011, **4**, 177.
- ²⁵D.S. Wilbur, *Curr. Radiopharm.*, 2011, **4**, 214.
- ²⁶Directory of Cyclotrons used for Radionuclide Production in Member States: 2006 Update, IAEA; Vienna: 2006. Report Number IAEA-DGRP/2006.

Searching for the Invisible Element

Seventy-five years after its discovery, astatine is still the more elusive among the natural elements. Current interest for the foreseen therapeutic applications of its most important artificial isotope ^{211}At is only partially responsible for a general resurgence of fundamental studies on this element.

FRANCESCO NEVE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA E TECNOLOGIE
CHIMICHE
UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

F.NEVE@UNICAL.IT



IL SORRISO DELLE SCIENZIATE

UN RICORDO DI CAMPANA, STUDENTE DI CHIMICA

Le studentesse di chimica sorridono in modo diverso da quelle di lettere? Mah! Chi può dirlo con sicurezza? Solo ai poeti è consentito quando traducono le loro impressioni in ritratti.

Il poeta Dino Campana (Marradi, 1885 - Castel Pulci, 1932) sembrava certo della differenza. Lo scrisse nel brano "La giornata di un nevastenico", che fa parte dei *Canti Orfici* (1914)¹. Descrivendo le ragazze che incontrava a Bologna scrisse: "Numerose le studentesse sotto i portici. Si vede subito che siamo in un centro di cultura. Guardano a volte con l'ingenuità di Ofelia, tre a tre, parlando a fior di labbra. Formano sotto i portici il corteo pallido e interessante delle grazie moderne, le mie colleghe, che vanno a lezione! Non hanno l'arduo sorriso d'Annunziano palpitante nella gola come le letterate, ma più raro un sorriso e più severo, intento e masticato, di prognosi riservata, le scienziate".

Ma perché le chiamava "colleghe"?

Forse non tutti sanno che studiò sia Chimica che Farmacia all'Università di Bologna, avendo Ciamician e Righi come professori. La sua carriera scolastica fu movimentata, con vari trasferimenti da un corso di laurea all'altro, intervallata da vicende dolorose e non lo portò alla laurea. Iniziò a frequentare Chimica pura nell'AA 1903-1904. L'anno dopo passò all'Istituto di Studi Superiori di Firenze, corso di laurea in Chimica e Farmacia. Nel 1905-1906 lo troviamo al terzo anno di Chimica Farmaceutica a Bologna. Intanto le sue condizioni mentali si aggravarono e venne ricoverato nel manicomio di Imola. Ne uscì contro il parere dei medici perché il padre se ne assunse la responsabilità. Nel 1906-1907 tornò a Chimica pura (IV anno) ma dopo pochi mesi iniziò i vagabondaggi all'estero che lo porteranno in Francia, America Latina e Belgio. A causa delle sue intemperanze

conoscerà le prigioni e di nuovo il manicomio. Tornato a casa, frequentò a Bologna le lezioni universitarie del critico letterario Alfredo Galletti (1872-1962). Nel 1912 passò di nuovo da Chimica pura a Chimica e Farmacia.

Una testimonianza interessante della sua vita di studente è una copia del *Trattato di Chimica Inorganica* di A.F. Holleman tradotto da Giuseppe Bruni, con la prefazione di Giacomo Ciamician (Milano, 1904), ritrovata a Faenza. Come descritto da Giuseppe Bertoni², il libro reca la nota di possesso di Dino Campana, cancellata in parte con un tratto di penna dal proprietario successivo. In occasione del centenario della prima edizione dei "Canti Orfici" si parlerà molto del poeta.

La storia dei *Canti* è tormentata come la vita del suo autore, morto com'è noto in manicomio dopo quattordici anni di degenza. Campana fece stampare il manoscritto a Marradi dal tipografo Bruno Ravagli. Ne uscirono mille copie, in veste assai dimessa, che il poeta si sforzava di vendere tra incomprensioni e difficoltà, anche nei caffè. Un suo carissimo amico, Federico Ravagli (1889-1968), omonimo del tipografo, ne ricevette una in dono, con dedica. Così la descrive: "L'edizione è modesta, umile, francescana: nonostante i caratteri pomposi del titolo. Men che mediocre è la qualità della carta, l'impaginazione rivela grave incuria, la composizione tipografica non è esente da errori"³. All'inizio l'opera fu praticamente ignorata poi le cose cambiarono decisamente, benché tuttora le vicende del suo autore, grazie a libri e film, siano più note dei suoi scritti. Sebastiano Vassalli ne ricavò un romanzo-verità dal titolo "La notte della cometa" (Einaudi, 1984), mentre il cinema si occupò della relazione fra il poeta e Sibilla Aleramo con il film "Un viaggio chiamato amore" diretto da Michele Placido (2002).

Il poeta Mario Luzi (1973) ha definito i *Canti* "una grande metafora dell'onnipresenza umile e solenne della vita" da cui parte un "invito ad aprirsi alla inesauribile trasformazione del mondo". Campana lavorò ai *Canti* anche negli anni bolognesi, mentre frequentava gli ambienti goliardici. Le sue prose riferiscono delle passeggiate "sotto l'incubo dei portici" e dei "calmi conversari" degli studenti nelle vecchie taverne. Si era iscritto a Chimica per sbaglio: "lo studiavo chimica per errore e non ci capivo nulla. Non la capivo affatto. La presi per errore, per consiglio di un mio parente. Io dovevo studiare lettere. Se studiavo lettere potevo vivere... Le lettere erano una cosa più equilibrata... La chimica non la capivo assolutamente, quindi mi abbandonai al nulla". Come ci esortava l'amico Ravagli, dobbiamo avere rispetto del suo dramma, "Che è quanto dire della sua umanità e della sua arte".

Ringraziamenti

Si ringrazia il Centro Servizi Archivio Storico dell'Università di Bologna.

BIBLIOGRAFIA

¹D. Campana, *Opere e contributi* (a cura di Enrico Falqui), 2 volumi, Vallecchi, Firenze, 1973, vol. I, p. 61.

²G. Bertoni, *Manfrediana*, 1991, n. 25, 27.

³F. Ravagli, *Dino Campana e i goliardi del suo tempo (1911-1914)*, Editrice Marzocco, Firenze, 1942 (ristampa, CLUEB, Bologna, 2002), p. 114, 146.

MARCO TADDIA

DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

MARCO.TADDIA@UNIBO.IT



TECNOLOGIE INNOVATIVE

IN MEMORIA DI RAFFAELLA PEZZINI SENECCI

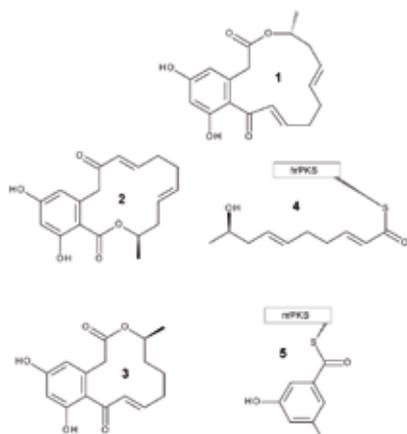


Fig. 1

Già nel 1999 (nella terza rubrica da me scritta in ordine cronologico) vi parlavo di *combinatorial biosynthesis*, descrivendovi la sintesi di una libreria di circa 60 analoghi del macrolide eritromicina attraverso delezione, o aggiunta, o mescolamento di enzimi inseriti in moduli biosintetici dei ceppi produttori. Oggi, dopo qualche tempo e molti scritti (questa è la rubrica numero 127!) vi presento un simile approccio, dove però lo *shuffling* (commistione) di interi moduli enzimatici è più drastico, dove le trasformazioni sono più efficienti/maggiore resa di prodotti non naturali, e dove si utilizzano lieviti invece di batteri (Y. Xu *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2014, **111**, 12354).

La classe dei benzodiololattoni (BDL), e più in particolare dei lattoni dell'acido resorcilico (RAL), viene sintetizzata da due moduli di polichetide sintetasi, l'uno riducente (hrPKS) e l'altro non riducente (nrPKS). Gli autori ne hanno selezionato quattro di origine naturale, ed hanno tentato di preparare dei RAL ibridi "mischiando" una hrPKS con una nrPKS di un altro prodotto naturale ($2^4=16$ combinazioni non naturali). Fra essi, 10 sono stati isolati con produttività sufficiente (da 1 a 10 mg/L); la radilarina (**1**, Fig. 1) è il RAL₁₄ (macrociclo a 14 atomi) risultante dall'incrocio fra la hrPKS usata nella biosintesi del RAL₁₄ monocillina II (**2**) e la nrPKS usata nella biosintesi del RAL¹² 10,11-deidrocurvularina (**3**). Le due PKS artificialmente combinate producono rispettivamente il tetrachetide **4** e il resorcolato **5** (Fig. 1), ed i due sintoni vengono combinati a dare la radilarina. Tale prodotto non naturale si rivela essere biologicamente attivo con potenza e specificità simile ai suoi analoghi naturali. Sebbene molto resti da fare per verificare

l'applicabilità di tale approccio a classi diverse di prodotti naturali/vie biosintetiche (e magari a veri ibridi comprendenti parti da diverse classi strutturali), ritengo che questa strada potrà - se percorsa metodicamente da gruppi di ricerca importanti - portare a composti scientificamente ed farmacologicamente rilevanti.

Ora, tre rapide citazioni chimiche. *In primis*, il primo caso di rottura di un legame C-C aromatico (benzene e toluene usati come esempi) a temperature variabili fra 40 e 100 °C da parte di un poliidruro di titanio contenente tre atomi di Ti (S. Hu *et al.*, *Nature*, 2014, **512**, 413). La formazione selettiva di metilciclopentadiene intorno a 40 °C e la successiva inserzione di un atomo di Ti a 100 °C per dare un titanacolo possono rappresentare, se opportunamente studiate ed "espansive" in termini di substrati aromatici ad esse suscettibili, delle aggiunte rilevanti per l'arsenale del chimico. Vi è poi l'uso di CO₂ in presenza di ammine per la separazione di fasi acqua-solvente in essa miscibile (THF nell'esempio pubblicato da G. Lestari *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 11972), causata dalla formazione dei corrispondenti carbonati. Lo studio utilizza una piattaforma microfluidica, tre diverse ammine organiche e fornisce informazioni anche quantitative su cinetiche ed efficienza/completeness di separazione. Infine, una *review* esaustiva da parte di Waldmann sull'uso della *biology-oriented synthesis* (BIOS) nella ricerca di modulatori innovativi per processi fisiologici o patologici rilevanti (H. van Hattum, H. Waldmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 11853). Si parla anche di *natural product tree*/albero genealogico dei prodotti naturali, e di *structural classification of natural products* (SCONP), per poter trovare similarità fra chemiotipi ad attività biologica molto diversa e, analogamente, fra i requisiti strutturali necessari a piccole molecole per modulare enzimi o recettori appartenenti a processi biologici molto diversi.

Per finire, lasciamo la scienza ma non gli scienziati. Quante volte abbiamo detto che in

un Paese come l'Italia una carriera scientifica - e la fatica ed il tempo necessario per ottenere un dottorato di ricerca - non è né semplice né sicura, ora che il settore privato offre meno sbocchi, e che il settore pubblico ha sempre meno soldi e meno posti di lavoro? Vi segnalo un editoriale su *Nature* (2014, **513**, 5) dal titolo "*There is life after academia*". Sembra che perfino negli States vi siano troppi Ph.D. rispetto ai posti di lavoro disponibili in ricerca, soprattutto nel pubblico; e che perfino là ci si chieda come evitare che molti, dopo una decade abbondante di studi, si sentano frustrati per dover accettare lavori "non adeguati". Ancor più mi ha attratto un articolo (E. Callaway, 2014, *Nature*, **513**, 20) intitolato "*The ones that got away*". Trovate tre storie di successo, legate a ricercatori brillanti - ognuno pupillo del proprio *research supervisor* - che hanno deciso di uscire dalla ricerca scientifica. Un chimico iraniano ha scoperto come gli investimenti finanziari seguano leggi e debbano essere pianificati così come si progetta su carta uno schema di reazioni; una fisica teorica italiana, causa fine dei fondi del proprio supervisore (questa l'ho già sentita...), insieme ad altri ha creato i primi motori di ricerca per scopi turistici (uno poi venduto ad Expedia per 200 milioni di euro); infine, un fisiologo americano con moglie in carriera che, per garantire la presenza di un genitore ai propri figli, lavora *part-time* come insegnante in una scuola dell'obbligo. Consiglio la lettura soprattutto a chi ha le idee poco chiare rispetto alle proprie priorità di vita...

PIERFAUSTO SENECCI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA ORGANICA
UNIVERSITÀ DI MILANO

PIERFAUSTO.SENECCI@UNIMI.IT

TUTTI INTOSSICATI PER LO SHALE?

Royal Society of Chemistry
We promote, support and celebrate chemistry

Chemistry World è l'autorevole testata divulgativa che marca la presenza presso il grande pubblico della autorevolissima Royal Society of Chemistry, un'associazione di settore con 49 mila membri e 170 anni di storia, alla quale dovremmo ispirarci. Il loro motto è, come si sa, "We promote, support and celebrate chemistry". *Chemistry World* è un po' l'equivalente de *La Chimica e l'Industria*, anche se il paragone può apparire forzato. Per fare questo occorre avere qualche po' di coraggio, nel senso che occorre dire le cose come sono, anche denunciare all'opinione pubblica quello che di sbagliato fanno gli operatori del mondo chimico senza guardare in faccia a nessuno; non si può nascondere la polvere sotto il tappeto, insomma, e pretendere poi l'autorevolezza.

Ebbene, durante il mese di agosto su *Chemistry World* sono usciti ben due articoli di dura critica dei problemi che derivano dalle politiche seguite in territorio americano.

E in effetti se cercate fra gli articoli pubblicati di recente, solo quest'anno a partire da un articolo di Cecil Rhodes sul picco del petrolio¹, sono stati parecchi gli articoli di dura critica alla politica dello shale, sia in termini di impossibilità di risolvere il problema energetico, sia in termini di scarsa utilità in Europa, sia, infine, sulle conseguenze nefaste delle tecnologie usate nello shale.

Tutte cose su cui chi scrive oggi a favore dello shale dovrebbe riflettere e parecchio.

Il primo degli articoli pubblicato il 15 agosto² da Philip Robinson riporta le dichiarazioni di William Stringfellow del Lawrence Berkley National Laboratory, al 248th ACS National Meeting & Exposition in San Francisco. Secondo lo scienziato americano almeno il 10% dei prodotti usati nel *fracking* (fra quelli dichiarati al Fracfocus, un registro su base

volontaria) sono tossici per i mammiferi e la vita acquatica; le tre classi di prodotti interessati sono: inibitori della corrosione, antibatterici e tensioattivi. Per circa un terzo dei prodotti che si conoscono coinvolti non ci sono informazioni chimico-fisiche sufficienti a stabilirne il rischio. A queste dichiarazioni hanno fatto eco altri specialisti dei problemi ambientali e chimici, come Chris Rodhes che ha dichiarato: "L'industria sostiene che i prodotti di sintesi usati sono i medesimi usati nei cosmetici e nel cibo, ma anche così voi non vorreste che fossero diffusi nei vostri scarichi, nel vostro suolo o nell'acqua che bevete".

Il secondo articolo, pubblicato il 29 agosto da Elisabeth Bowley³ riporta i risultati di uno studio⁴ che è scaricabile fino al 10 ottobre gratuitamente. L'articolo racconta come alla base del *fracking* ci sia l'uso di massicce quantità di liquidi che vengono immessi in pressione nel sottosuolo per chilometri allo scopo di fratturare le rocce e consentire la risalita degli idrocarburi. Tali liquidi nella loro risalita muovono materiali depositati nel suolo da milioni di anni e li portano alla superficie. Questi liquidi, a causa della loro composizione non possono essere immediatamente riusati e reimmessi nel suolo, non possono essere scaricati nei fiumi e nei laghi e devono quindi essere trattati prima.

I trattamenti attuali usano molti prodotti di sintesi, per esempio ossidanti contenenti alogeni per rimuovere i batteri dall'acqua. Ma questi ossidanti reagiscono con gli idrocarburi formando cloroderivati e bromoderivati che sono pericolosi per l'ambiente. Quindi il trattamento chimico dei fluidi di risalita dal *fracking* può non essere la migliore soluzione. "What should we be more concerned about?" si chiede Barron. "Naturally occurring chemicals that have been there since Jurassic times, or chemicals that we are forming and releasing into the environment?"

Lo studio suggerisce che il modo migliore di trattare l'acqua di risalita del *fracking* possa essere "fisico" piuttosto che chimico e suggerisce di limitare i trattamenti di tipo chimico.

Per comprendere l'importanza della posizione della RCS occorre ricordare che proprio

ad agosto il governo Cameron ha aperto al *fracking* e quindi gli articoli di *Chemistry World* sono stati una autorevole critica all'operato del governo. Da noi è andata diversamente; fra di noi chimici pochi hanno criticato apertamente lo shale-gas e il *fracking*; Federchimica ha dichiarato: "il nostro futuro energetico sarà influenzato dal gas e dalla capacità che le nuove tecnologie avranno per estrarlo dai sedimenti geologici, che la terra ha saputo formare nel corso millenario della sua storia"⁵; il governo per fortuna decide di vietarlo.

Il Ministero dello Sviluppo Economico, ha ufficialmente sottolineato come nel decreto "Sblocca Italia" recentemente approvato dal CdM non sia inserita alcuna norma "che autorizzi l'estrazione di shale gas". Il ministero ha precisato inoltre che nel decreto non è prevista la possibilità di sviluppare tecniche di *fracking* sull'intero territorio nazionale. "Oltretutto - si legge infine - la Strategia Energetica Nazionale (SEN) esclude espressamente il ricorso all'estrazione di shale gas".

Voi che ne dite?

BIBLIOGRAFIA

¹www.rsc.org/chemistryworld/2014/02/peak-oil-not-myth-fracking

²www.rsc.org/chemistryworld/2014/08/audit-fracking-fluids-highlights-data-deficiencies

³www.rsc.org/chemistryworld/2014/08/concerns-chemical-treatment-reclaimed-fracking-fluid

⁴S.J. Maguire-Boyle, A.R Barron, *Environ. Sci.: Process Impacts.*, 2014, DOI:10.1039/c4em00376d.

⁵www.federchimica.it/DALEGGERE/Eventi/AgendaFederchimica/14-06-13/Workshop_Shale_Gas_e_4%C2%B0_Workshop_SPICE3.aspx

CLAUDIO DELLA VOLPE

UNITN, SCI, ASPO-ITALIA

CLAUDIO.DELLAVOLPE@UNITN.IT

L'evento verticale di riferimento

Tecnologie · Soluzioni applicate · Formazione

SAVE

Mostra Convegno delle Soluzioni
e Applicazioni Verticali di Automazione,
Strumentazione, Sensori.

Fiera di Verona
28-29 ottobre 2014

Sponsored by

auma
Solutions for a world in motion

ASEM

Supported by

GISI
Associazione italiana
Esperti di Strumentazione

- ✓ Sistemi di controllo (DCS, PLC, PC industriali)
- ✓ Strumentazione industriale di misura e controllo
- ✓ Interfacciamento HMI
- ✓ Sensoristica
- ✓ Quadri e regolatori
- ✓ Software per l'industria
- ✓ SCADA, telecontrollo e reti tecnologiche
- ✓ Strumentazione da laboratorio
- ✓ Valvole e attuatori
- ✓ Efficienza energetica
- ✓ Motion control
- ✓ Fieldbus e comunicazione

EIO
VERONAFIERE

Il miglior rapporto
qualità/prezzo

- Stand preallestiti
- Workshop tecnici
- Incontri verticali



www.exposave.com



TECAPEEK[®], esecuzione impeccabile.

Il materiale termoplastico più versatile, con caratteristiche eccezionali ed uniche: prodotto utilizzando esclusivamente materia prima Victrex[®] PEEK, è sottoposto ad analisi e controlli ripetuti lungo tutta la filiera per garantire la massima costanza qualitativa.

TECAPEEK[®] è un'armonica sinfonia di proprietà meccaniche, resistenza al creep, stabilità dimensionale, scorrevolezza, resistenza all'usura, inerzia chimica, atossicità, temperature di esercizio elevate e ottima lavorabilità.

Che operate nel settore chimico industriale, petrolchimico, meccanico, aerospaziale, alimentare o farmaceutico, esiste un accordo comune:
TECAPEEK[®], musica per le vostre idee.

- Tondi
- Lastre
- Tubi
- Particolari a disegno.

