

ANNO XCVI N° 1 - GENNAIO/FEBBRAIO 2014

# La Chimica e l'Industria

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana



## ORIZZONTI CRISTALLINI

NELL'ANNO INTERNAZIONALE  
DELLA CRISTALLOGRAFIA,  
GLI SVILUPPI DI UNA SCIENZA  
AL SERVIZIO DEL PAESE



maniche filtranti

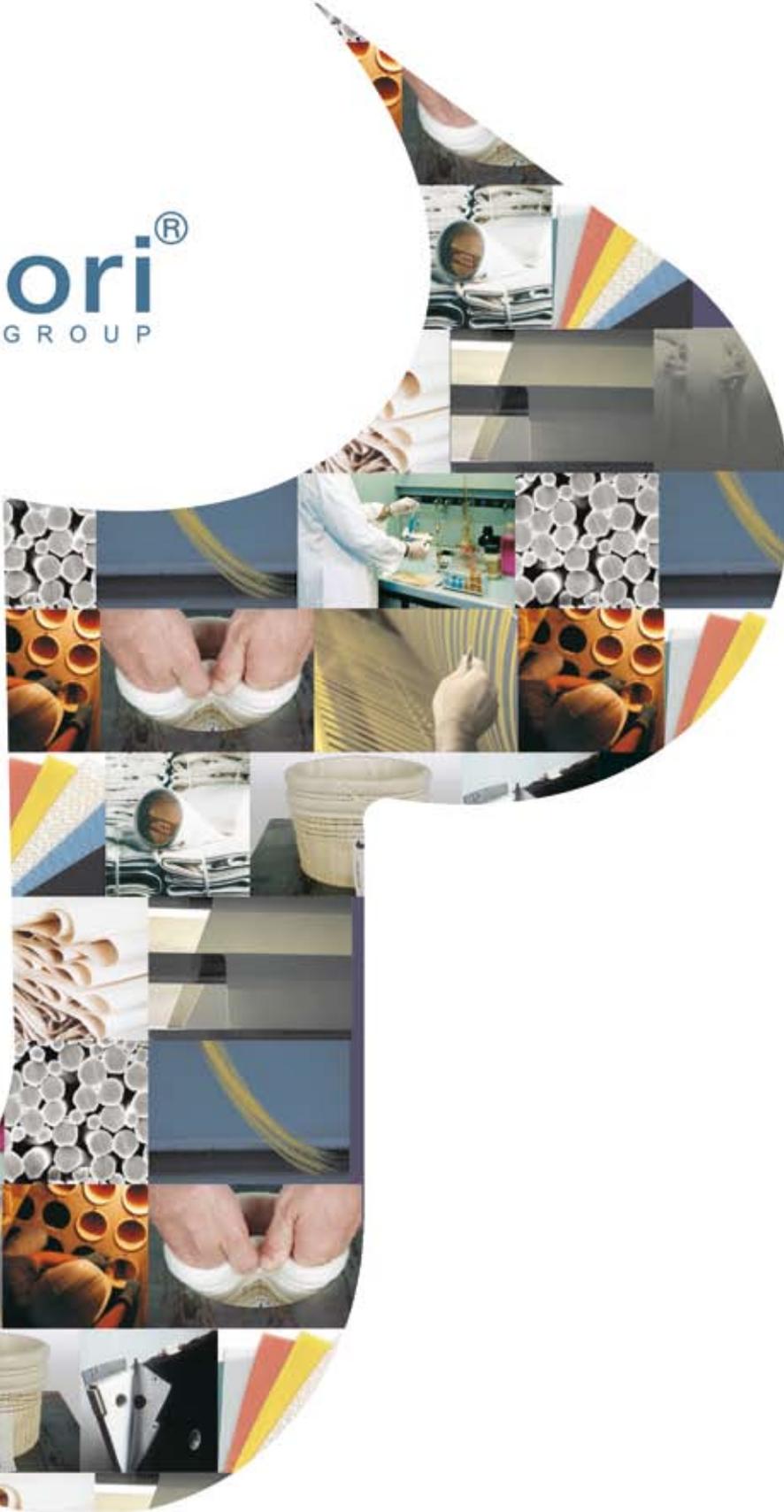


tele filtranti



feltri e tele

[www.testori.it](http://www.testori.it)



## testori filtrazione gas e liquidi

**100 anni di esperienza al servizio dell'industria e dell'ambiente**

Una gamma completa di feltri e tessuti per la filtrazione: maniche, tele, tele per filtropresse e per filtri sottovuoto, tele per nastro presse, sacchi per centrifughe, nastri per canalette e tessuti tecnici. Inoltre servizi per le industrie di: cemento, alluminio, acciaio, chimica, farmaceutica, alimentare e mineraria, depurazione acque, waste to energy e power generation.



# LE RAGIONI DI UNA SCELTA



UN ACCORDO DI COOPERAZIONE  
TRA LA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA  
E IL CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI  
PER UN'INFORMAZIONE SCIENTIFICA  
SEMPRE PIÙ COMPLETA



RAFFAELE RICCIO  
PRESIDENTE DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

ARMANDO ZINGALES  
PRESIDENTE DEL CONSIGLIO NAZIONALE  
DEI CHIMICI

*La Chimica e l'Industria* e *Il Chimico Italiano* giungono oggi congiuntamente a tutti i soci della Società Chimica Italiana ed a tutti gli iscritti agli Ordini dei Chimici. *La Chimica e l'Industria* adotta in questa occasione anche una nuova veste editoriale. I membri degli organismi direttivi della Società Chimica Italiana e del Consiglio Nazionale dei Chimici sono stati ampiamente informati su tale iniziativa, avendone seguito fin dall'inizio tutte le fasi evolutive, ma ci sembra oggi opportuno fornire un'ampia informazione a tutti gli associati, sottolineando in particolare gli obiettivi futuri che ci proponiamo di raggiungere e che sono alla base di tale scelta.

*La Chimica e l'Industria* è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione scientifica per i chimici, con un'importante storia pluriennale che si intreccia strettamente con quella della Società Chimica Italiana, di cui essa è anche l'organo ufficiale. Fondata nel 1919 con il nome di *Giornale di Chimica industriale e applicata* essa assume successivamente l'attuale denominazione e si consolida, caratterizzandosi anche come rilevante rivista di riferimento per l'industria chimica, in un'epoca di grande sviluppo della ricerca e dell'industria chimica nazionale. È questo il periodo a cavallo tra gli anni '50 e '60 in cui si sviluppano gli studi di Giulio Natta presso il Politecnico di Milano, cui faranno seguito un rapido e poderoso sviluppo industriale e la concessione del Premio Nobel per la Chimica. *Il Chimico Italiano* nasce nel 1990, come Organo Ufficiale del Consiglio Nazionale dei Chimici, con l'obiettivo di essere il principale canale di informazione per i Chimici d'Italia su tematiche tecniche, giuridiche ed economiche di particolare rilievo per la professione. Entrambe le riviste hanno validamente assolto i loro compiti e continuano ad essere importanti



strumenti di informazione scientifica e tecnica rivolta ad esperti del settore. È tuttavia necessario chiedersi se sia oggi opportuno, per la SCI e per il CNC, sostenere l'onere di due riviste che parlano di chimica ai chimici. L'impegno economico richiesto per editare e stampare una rivista scientifica e distribuirla ai propri associati è costantemente aumentato nel tempo, mettendo a dura prova gli equilibri di bilancio della SCI; allo stesso modo il CNC ritiene che sia necessario andare "oltre" sia per quanto riguarda i contenuti sia nel pubblico destinatario della rivista. D'altro canto la presenza di numerose e prestigiose riviste scientifiche ad ampia diffusione internazionale e nuove iniziative editoriali basate anche su piattaforme on-line, hanno reso sempre meno attraenti le riviste nazionali per la diffusione di articoli scientifici e informativi.

È partendo da queste considerazioni che si è sviluppato l'accordo di cooperazione tra la SCI e il CNC finalizzato allo sviluppo di sinergie tra le due riviste, con l'obiettivo di incrementarne la diffusione creando anche le condizioni per una migliore sostenibilità economica. L'accordo prevede di editare congiuntamente le due riviste e di distribuirle, sempre congiuntamente, ad un ampio pubblico di esperti del settore e di persone interessate a comprendere il contributo che la Chimica dà e potrà dare alla qualità della vita, raggiungendo una tiratura che dovrebbe tendere alle 15.000 copie. È opportuno sottolineare che tale accordo non muove solo da motivazioni economiche. L'obiettivo finale qualificante è infatti il passaggio ad una rivista unica che in prospettiva, coinvolgendo anche altre parti interessate, possa candidarsi ad essere la rivista di riferimento, in termini di informazione e divulgazione scientifica, di tutti coloro che in Italia si interessano di Chimica.

# COGENERAZIONE, UNA SCELTA CONSAPEVOLE



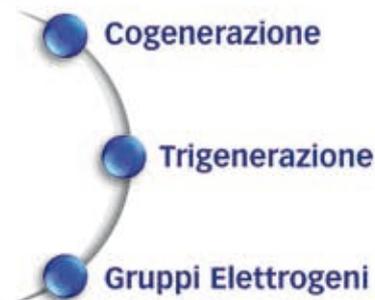
VANTAGGI ENERGETICI, ECONOMICI E AMBIENTALI

 **intergen**

una divisione di

**iw**  
IMPIANTI

**corona** **WADE**



Autonomia, sicurezza, affidabilità

[www.intergen.it](http://www.intergen.it) [intergen@intergen.it](mailto:intergen@intergen.it)

# SOMMARIO



4



22



58



10



34

## 1. EDITORIALE

**LE RAGIONI DI UNA SCELTA**  
Raffaele Riccio - Armando Zingales

## 4. CHIMICA &...

**INDUSTRIA**  
**ALCUNI NUMERI SULL'INDUSTRIA CHIMICA CHE CI FANNO INORGOLIRE E BEN SPERARE**  
Ferruccio Trifirò

## 6. CRISTALLOGRAFIA

**CENT'ANNI E NON SENTIRLI**  
Norberto Masciocchi

## 9. LA CRISTALLOGRAFIA: UNA SCIENZA INTERDISCIPLINARE AL SERVIZIO DELLO SVILUPPO DEL PAESE

Michele Saviano

## 15. LA CRISTALLOGRAFIA NELLE SCIENZE DELLA VITA: SIAMO VICINI AL LIMITE?

Giuseppe Zanotti

## 19. 2014: ANNO INTERNAZIONALE DELLA CRISTALLOGRAFIA

Alessia Bacchi - Michela Zema

## 34. RICERCA

**AVOGADRO COLLOQUIA: FORUM DI DISCUSSIONE SULLE INNOVAZIONI IN CHIMICA**  
Vincenzo Barone

## 35. AVOGADRO COLLOQUIA: MODELING BIMETALLIC PP5 ENZYME

Marta E. Alberto - Antonio J.M. Ribeiro Maria J. Ramos - Pedro A. Fernandes Nino Russo

## 38. AVOGADRO COLLOQUIA: A GENERAL AUTOMATED AND USER-FRIENDLY TOOL FOR THE ACCURATE SIMULATION OF VIBRATIONAL SPECTRA

Ivan Carnimeo - Daniele Licari Malgorzata Biczysko

## 42. AVOGADRO COLLOQUIA: POLYOLEFIN HOMOGENEOUS CATALYSIS AT DFT LEVEL

Gaetano Giammarino - Vincenzo Villani

## 44. AVOGADRO COLLOQUIA: ACETYL-CoA SYNTHASE IN THEORY

Claudio Greco - Antonella Ciancetta Maurizio Bruschi - Alexander Kulesza Giorgio Moro - Ugo Cosentino

## 46. AVOGADRO COLLOQUIA: AB INITIO MOLECULAR DYNAMICS IN NATURAL AND ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS

Leonardo Guidoni - Daniele Bovi Daniele Narzi - Giuseppe Mattioli Aldo Amore Bonapasta

## 48. AVOGADRO COLLOQUIA: RAMAN SPECTRA WITH CRYSTAL 14

Lorenzo Maschio - Roberto Dovesi

## 51. AVOGADRO COLLOQUIA: DFT ON A GOLD NANOCUSTER

Francesco Muniz-Miranda - Alfonso Pedone Maria Cristina Menziani

## 53. AVOGADRO COLLOQUIA: CHARGE AND PROTON TRANSFER REACTION: INSIGHT FROM THEORY

Marika Savarese - Umberto Raucci Paolo Antonio Netti - Carlo Adamo Ilaria Ciofini - Nadia Rega

## 57. TECNOLOGIE INNOVATIVE

a cura di Pierfausto Seneci

## 58. LA CHIMICA ALLO SPECCHIO EFFETTI DI PICCO

Claudio Della Volpe

## 60. RECENSIONI

**LO CHIAMAVANO IL PAESE DEL SOLE**  
Angelo Riccaboni

## 61. IL PERCORSO DELLO SVILUPPO: IL RUOLO COSTRUTTIVO DELL'ENERGIA

Ferruccio Trifirò

## 62. ALFONSO MARIA LIQUORI, IL RISVEGLIO SCIENTIFICO A NAPOLI NEGLI ANNI '60

Vincenzo Vitagliano



**Chimica & Industria**

EDITO DA  
CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI

DIRETTORE RESPONSABILE  
ARMANDO ZINGALES

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

COMITATO DI REDAZIONE  
Claudio Della Volpe - Francesco Dondi  
Matteo Guidotti - Marco Taddia  
Oreste Piccolo - Stefano Rossini

COMITATO SCIENTIFICO  
Vincenzo Barone - Roberto Bollini  
Luigi Campanella - Girolamo Cirrincione  
Silvia Colombo - Salvatore Coluccia  
Gianluca Giorgi - Carlo Giavarini  
Roberto Gobetto - Marco Musiani  
Benedetta Mennucci - Giuseppe Pallechi  
Fabrizio Passarini - Roberto Purrello  
Raffaele Riccio - Silvana Saiello  
Giorgio Strukul

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](http://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%.





# ALCUNI NUMERI SULL'INDUSTRIA CHIMICA CHE CI FANNO INORGOGLIRE E BEN SPERARE



IN QUESTA NOTA SONO STATI PRESI ALCUNI DATI, RIPIOTATI IN DOCUMENTI DI **FEDERCHIMICA**, CHE AIUTANO A CARATTERIZZARE L'**INDUSTRIA CHIMICA** NEL NOSTRO PAESE E DIFFERENZIARLA DA QUELLA MANIFATTURIERA, QUESTI SONO I **NUMERI CHE, COME CHIMICI, CI INORGOGLISCONO**. SONO ANCHE RIPIOTATE ALTRE CIFRE CHE CARATTERIZZANO LA NOSTRA INDUSTRIA CHIMICA IN EUROPA E NEL MONDO, **NUMERI CHE CI FANNO BEN SPERARE PER IL 2014** E PER GLI ANNI SUCCESSIVI

La sostenibilità ambientale sociale ed economica ha bisogno della chimica. Federchimica ha recentemente pubblicato una brochure dal titolo "La formula della crescita" da cui sono stati presi alcuni numeri significativi che caratterizzano il ruolo nel Paese dell'industria chimica<sup>1</sup>. Oltre 800 imprese chimiche fanno ricerca nel nostro paese con 4.900 ricercatori e con investimenti nel 2012 di 550 milioni di euro. La quota del personale addetto alla ricerca è del 4,3%, il doppio di quello nell'industria che è dell'1,9%, inoltre un brevetto su cinque in Italia è legato alla chimica. Una nuova molecola o un nuovo materiale permette all'industria manifatturiera di fornire prodotti migliori o più economici rispetto ai concorrenti. Questa innovazione si vede direttamente in alcuni prodotti che vanno sul mercato come nei

farmaceutici, negli attrezzi sportivi e nei materiali per l'edilizia, e indirettamente in altri, perché la chimica serve a produrre componenti, come nel fotovoltaico, nei cellulari e nei computer. La chimica evita emissioni di 34,2 milioni di t/anno di CO<sub>2</sub> che corrispondono a 18 milioni di autoveicoli, tanto che è stato già raggiunto l'obiettivo posto dalla comunità europea per il 2020. La chimica ha ridotto in questi ultimi anni i consumi energetici di un terzo e del 67% le emissioni di gas serra rispetto al 1990; questi risultati sono stati raggiunti con interventi sull'efficienza energetica, aumentata del 45% nell'industria chimica, contro il 13% dell'industria manifatturiera. Un esempio sono le bottiglie di plastica più leggere e i nuovi oled che hanno sostituito le lampadine incandescenti.



I prodotti chimici utilizzati hanno fatto risparmiare di due volte le emissioni di gas serra rispetto a quelle emesse durante la loro produzione. L'industria chimica ha ridotto del 24% i consumi di acqua dal 2005 al 2011 e oramai l'88,5% dell'acqua utilizzata proviene dai fiumi o dal mare. A seguito dell'utilizzo di tubi di PVC per il trasporto di acqua per irrigazione il suo consumo, che è il 70% del totale, è fortemente diminuito. Il 26% del valore del "Made in Italy" che dà ricchezza al Paese è fatto di chimica. Fra il 2002 ed il 2011 l'export della chimica è aumentato di 11 punti. La percentuale delle industrie chimiche esportatrici è del 54% che corrisponde al 91% degli addetti e si differenzia dall'industria dove le aziende che esportano sono il 24% con il coinvolgimento del 66% degli addetti ed è fra i settori nel nostro Paese con la maggiore incidenza di aziende esportatrici, dopo la farmaceutica. Il 68% delle aziende chimiche punta all'aumento della gamma di prodotti, contro il 48% nella manifatturiera, il 62% dell'industria chimica è attiva nella ricerca di nuovi mercati, contro il 42% dell'industria. La chimica rende competitivi gli altri settori industriali; è fatto di chimica il 15% del valore di un'automobile e di una cucina, il 25% di un divano, il 30% di un elettrodomestico e di un attrezzo sportivo. La chimica continua a produrre molecole sempre meno pericolose per sostituire quelle esistenti, come la recente sostituzione dei vecchi fitofarmaci e delle vernici a base di solvente organico con quelle ad acqua. Inoltre la chimica immette sul mercato prodotti che aiutano la salute, come quelli per l'igiene e la disinfezione, quelli che rendono molti materiali resistenti al fuoco, i gas e gli imballaggi utilizzati nel settore alimentare e la produzione di cloro utilizzato nella disinfezione dell'acqua potabile. La chimica è il settore con la maggiore regolamentazione, infatti è soggetta a 1.770 normative a livello europeo a protezione degli addetti, dei cittadini e dell'ambiente. Il numero di infortuni nella chimica è l'11,6% contro il 24,9% dell'industria manifatturiera, rispetto al 2006 c'è stata una riduzione degli infortuni sul lavoro del 43% ed una riduzione del 30% della loro gravità. Il 19% dei dipendenti dell'industria chimica sono laureati e questa percentuale è il doppio dell'industria nazionale e nelle nuove assunzioni raggiunge il 62%. Il valore aggiunto prodotto dall'industria chimica è del

50% superiore a quello medio dell'industria manifatturiera. Ogni anno quattro dipendenti su dieci partecipano a scuole di formazione, il 95% ha un contratto a tempo indeterminato e il 63% delle nuove assunzioni avviene a tempo indeterminato.

Quello chimico è stato il primo comparto industriale ad essersi dotato di due fondi settoriali per la previdenza integrata (Fonchim) e per l'assistenza integrativa (Faschim). Il numero dei laureati in Chimica, Chimica industriale e Ingegneria chimica dopo gli anni Ottanta è tornato a crescere ed è arrivato a 1.400 laureati l'anno; a quattro anni dalla laurea lavora l'80% dei chimici, il 93% degli ingegneri chimici e la quota dei laureati con un'occupazione che richiede la laurea conseguita è dell'82% dei chimici e dell'89% degli ingegneri chimici. Inoltre anche l'industria a valle richiede chimici. Infine, su questo primo numero edito in collaborazione con il Consiglio Nazionale dei Chimici, vorrei ricordare che la presente nota è pubblicata su questa rivista che lega il modo accademico a quello industriale da 96 anni.

### I numeri che ci fanno bene sperare

La domanda di chimica mondiale aumenterà del 3,8% nel 2014, l'industria chimica in Italia tornerà a crescere dell'1,6% a seguito dell'aumento delle esigenze dell'industria manifatturiera e dell'export<sup>2</sup>. L'industria chimica è fra quelle in Italia che ha minore incidenza delle sofferenze sui prestiti bancari, infatti è caratterizzata da una percentuale del 4,7% contro la media delle aziende che è del 15,6%. L'industria chimica italiana con 2.930 imprese è il terzo produttore europeo ed il decimo mondiale con un fatturato di 53 miliardi di euro ed un valore aggiunto di 9,7 milioni. In Germania sulla ricerca sono attive 1.200 imprese, in Italia 827, in Francia 607 e in Spagna 560.

Nel 2014 il prezzo del petrolio è previsto che avrà un leggero calo e questo avrà effetti positivi sulla chimica di base.

La Camera ha approvato recentemente<sup>3</sup> delle mozioni su iniziative da intraprendere per una politica industriale volta all'are industrializzazione ed alla riqualificazione dei poli chimici, dando come priorità la bonifica dei siti contaminati evitando, ove possibile, ulteriori chiusure di impianti e promuovendo la realizzazione degli investimenti di piccole e medie aziende, per riportare a livello competitivo le produzioni



presenti in Italia. Il governo si è impegnato a potenziare i settori della chimica fine, delle specialità e della chimica verde, avviando, a tale scopo, iniziative per favorire i rapporti tra grandi imprese e piccole e medie imprese per accelerare il trasferimento di *know-how* all'interno di ciascuna filiera e a ridurre il differenziale del costo dell'energia con gli altri Paesi concorrenti. Il Governo Italiano ha mostrato sensibilità nei confronti della chimica, convinto che è uno dei settori su cui puntare per il rilancio dell'industria in Italia.

### BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup>[www.federchimica.it/Libraries/Formula\\_della\\_crescita/Formula\\_della\\_crescita\\_web.sflb.ashx](http://www.federchimica.it/Libraries/Formula_della_crescita/Formula_della_crescita_web.sflb.ashx)
- <sup>2</sup>[www.federchimica.it/Libraries/Scenari\\_e\\_tendenze\\_2/Situazione\\_e\\_prospettive\\_per\\_l\\_industria\\_chimica.sflb.ashx](http://www.federchimica.it/Libraries/Scenari_e_tendenze_2/Situazione_e_prospettive_per_l_industria_chimica.sflb.ashx)
- <sup>3</sup>[www.federchimica.it/daleggere/webmagazine/13-10-24/Poli\\_chimici\\_s%ac3%ac\\_della\\_Camera\\_alla\\_riqualifica.aspx](http://www.federchimica.it/daleggere/webmagazine/13-10-24/Poli_chimici_s%ac3%ac_della_Camera_alla_riqualifica.aspx)





# CENT'ANNI... E NON SENTIRLI!

La cristallografia moderna, in splendida sinergia con altre discipline scientifiche ben consolidate (matematica, fisica, chimica, mineralogia e scienze della vita) ha contribuito, negli ultimi cent'anni, allo sviluppo della scienza e dell'intero progresso tecnologico ad essa collegato, costituendo la base per numerose scoperte di rilevanza applicativa. Computer, cellulari, materiali plastici, batterie al litio, potenti magneti superconduttori e farmaci altamente performanti non esisterebbero senza l'apporto fornito dai cristallografi nei diversi campi di ricerca. Lo stesso concetto di base di legame chimico, nei suoi innumerevoli aspetti, non si sarebbe potuto delineare, negli anni, senza lo sviluppo di tecniche di diffrazione (di raggi X, neutroni ed elettroni) che oggi costituiscono la base di informazione primaria sulla natura, connettività, stereochimica e chiralità di piccole e grandi molecole, materiali e specie esotiche (film sottili, quasi-cristalli, molecole transienti generate per via fotochimica, etc.). Per testimoniare il valore scientifico di questa disciplina, il 2014 è stato ufficialmente dichiarato dalle Nazioni Unite l'Anno Internazionale della Cristallografia ([www.iucr2014.org](http://www.iucr2014.org)): le celebrazioni saranno organizzate congiuntamente dall'International Union of Crystallography (IUCr, [www.iucr.org](http://www.iucr.org)), che promuove la cooperazione fra i cristallografi e le loro associazioni, attive in oltre 80 Paesi, e dall'UNESCO, che intende collegare le celebrazioni di IYCr2014 con il precedente Anno Internazionale della Chimica (2011) ed il futuro Anno Internazionale della Luce (2015). Idealmente, il 2014 intende celebrare il Premio Nobel per la Fisica assegnato a Max von Laue (1914, per la scoperta della diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli) e quello immediatamente successivo (1915) di W.H. e W.L. Bragg (padre e figlio, per l'analisi della struttura cristallina



tramite raggi X). Le straordinarie osservazioni di von Laue e dei Bragg hanno infatti aperto la porta ad un secolo di cristallografia strutturale, basata su tecniche di diffrazione, mediante la quale si sono sviluppate le teorie e i metodi sperimentali utilizzati per la profonda comprensione dell'organizzazione degli atomi in molecole e solidi estesi. L'accessibilità agli accurati risultati cristallografici su molecole e strutture cristalline, nel tempo raccolti a livello mondiale in specifiche banche dati, permette l'interpretazione a livello atomico e molecolare del comportamento chimico-fisico di materiali, farmaci e persino di biomolecole complesse (come proteine e virus), che oggi si estende anche al design e all'ingegneria molecolare delle loro funzionalità e reattività. Non sorprende, quindi, se la storia della cristallografia è stata costellata, nei decenni passati, dall'assegnazione di numerosi premi

Nobel per la Fisica o per la Chimica ([www.iucr.org/people/nobel-prize](http://www.iucr.org/people/nobel-prize)), tanto che la cristallografia rimane una delle Scienze interdisciplinari che ha prodotto più Premi Nobel (quasi una trentina!) per contributi scientifici a larga ricaduta. Anche in Italia si sono aperte le celebrazioni di questo evento, in parte illustrate nei numeri passati di "La Chimica e l'Industria".

Gli interventi che qui di seguito proponiamo vogliono pertanto fornire uno spaccato (non esaustivo) di alcune attività scientifiche e didattiche che, assieme a quanto allestito nel sito [www.iucr2014.it](http://www.iucr2014.it) da parte dell'Associazione Italiana di Cristallografia, sono rivolte ad un orizzonte più vasto sulle tematiche e sulla realtà cristallografica italiana.

NORBERTO MASCIOCCHI  
UNIVERSITÀ DELL'INSUBRIA  
[NORBERTO.MASCIOCCHI@UNINSUBRIA.IT](mailto:NORBERTO.MASCIOCCHI@UNINSUBRIA.IT)





## TECAPEEK® *, esecuzione impeccabile.*

Il materiale termoplastico più versatile grazie alle sue caratteristiche eccezionali, prodotto utilizzando materia prima Victrex® PEEK, più volte accuratamente analizzato e controllato dalla chimica di base fino al vostro stabilimento.

TECAPEEK®, un'armonica sinfonia di elevate proprietà meccaniche, stabilità dimensionale, ridotta tendenza al creep, scorrevolezza, resistenza all'usura, atossicità, inerzia chimica, alte temperature di utilizzo e ottima lavorabilità.

TECAPEEK®: per le vostre applicazioni più impegnative.

- Tondi
- Lastre
- Tubi
- Particolari a disegno.





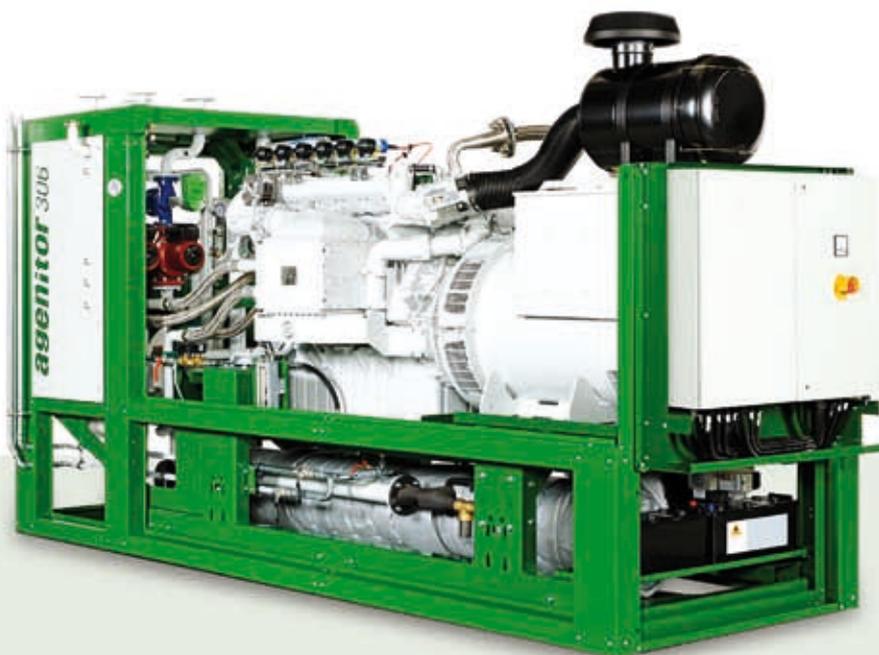
Cogenerazione



Biogas | Gas naturale

# Cogenerazione a biogas e gas naturale

Energia con valore aggiunto.  
Moduli di cogenerazione fino a 2.000 kW.



Massimo rendimento con una tecnologia innovativa

**agenitor® 306**

Potenza elettrica: 250 kW

Potenza termica: 290 kW

2G Italia Srl | Via della Tecnica, 7  
37030 Vago di Lavagno (VR) | Italia  
Tel. +39 045 8340861 | info@2-g.it | www.2-g.it



# LA CRISTALLOGRAFIA: UNA SCIENZA INTERDISCIPLINARE AL SERVIZIO DELLO SVILUPPO DEL PAESE

LA CRISTALLOGRAFIA È UNA SCIENZA MULTIDISCIPLINARE CHE SI PREFIGGE, COME SCOPO PRINCIPALE, DI FORNIRE INFORMAZIONI SULLA STRUTTURA DELLA MATERIA SU SCALA ATOMICA O MOLECOLARE, E SU COME LA STRUTTURA SIA INTIMAMENTE LEGATA ALLE PROPRIETÀ E ALLA FUNZIONE DI MATERIALI E MOLECOLE DI TUTTE LE DIMENSIONI

La cristallografia è una scienza a carattere intrinsecamente interdisciplinare, che si occupa dello studio della struttura molecolare e cristallina della materia e delle relative proprietà, e trova applicazioni nella mineralogia, nella chimica, nella fisica, nelle scienze dei materiali, oltre che nella biologia e nella medicina. La cristallografia attinge alle leggi ed agli strumenti più generali della chimica, della fisica e della matematica, e ne introduce e sviluppa di propri, per meglio descrivere e caratterizzare lo stato cristallino della materia alle varie scale dimensionali, dal bulk alla nanoscala. In quest'ottica, teorie e strumenti, sperimentali e di calcolo, sviluppati negli anni dalla comunità cristallografica internazionale, costituiscono, oggi, tecniche insostituibili per lo studio dei materiali alla scala atomica e delle relazioni struttura-proprietà, di grande interesse per un ampio spettro di discipline. Discipline cristallografiche sono sempre più spesso utilizzate in lavori scientifici di elevato spessore che compaiono, oltre che nelle riviste specializzate con *impact factor* medio-alti, anche nei giornali più prestigiosi dell'intera comunità scientifica internazionale. Esempio di questi risultati sono le assegnazioni dei Premi Nobel per la Chimica del 2010 (Venkatraman Ramakrishnan, Thomas A. Steitz, Ada E. Yonath - Biocristallografia) e del 2011 (Dan Shechtman, Quasi-cristalli), che si aggiungono ai numerosi Nobel già assegnati a scienziati coinvolti nella disciplina nel corso dei decenni scorsi.

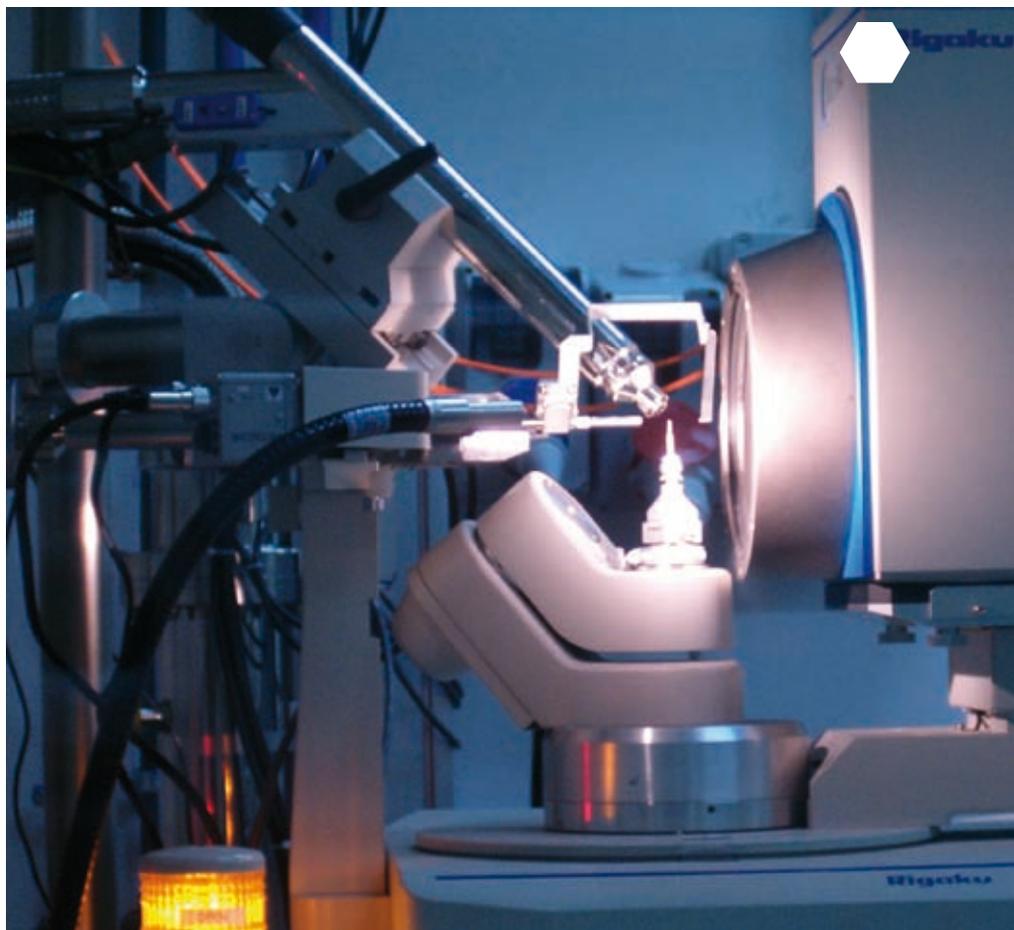




Fig. 1 - Una panoramica parziale dei soci presenti durante l'Assemblea di fondazione dell'Associazione Italiana di Cristallografia (Roma, CNR, Sala Marconi, 19 Gennaio 1967). Si riconoscono Fiorenzo Mazzi (presidente 1968-69, prima fila a destra), Alessandro Vaciago (presidente 1973-75, prima fila al centro), Giuseppe Allegra (presidente 1979-1981, seconda fila, dietro a Vaciago), Alessandro Coda (presidente 1976-78, quarta fila, il terzo da destra), Elio Cannillo (presidente 1988-90, quarta fila, il secondo da destra), Mario Mammi (presidente 1985-87, terza fila, il primo a sinistra)



La comunità cristallografica italiana è coordinata dall'Associazione Italiana di Cristallografia (AIC), organizzazione scientifica senza fini di lucro riconosciuta dal ministero della Università e della Ricerca fin dal 1998, che attualmente conta circa 300 soci. Fu fondata nel 1967 (Fig. 1) con l'obiettivo di promuovere e potenziare lo studio della disposizione degli atomi nella materia, delle sue cause, natura e conseguenze, delle metodologie e delle tecniche relative a tali studi. La vocazione all'eccellenza della comunità nazionale attiva nel campo della cristallografia è facilmente documentabile dalla presenza, ben radicata sul territorio nazionale, di numerosi centri e gruppi di ricerca ai vertici internazionali del settore. Occorre ricordare che l'unico premio Nobel per la Chimica italiano, Giulio Natta, fondò gran parte dei suoi studi sui catalizzatori della polimerizzazione del polipropilene sull'utilizzo di tecniche cristallografiche. Questi studi permisero di produrre materiali plastici con forme e proprietà nuove, portando l'Italia e la sua industria chimica fine ai vertici mondiali. Tutti i Paesi, compresi gli Stati Uniti, guardavano all'Italia per le sue tecnologie avanzate e la cristallografia contribuì non poco al boom economico italiano degli anni Sessanta. Sono, quindi, queste eccellenze la ragione fondante che spinge ad affermare che la cristallografia rappresenta un settore primario di intervento, sia per rafforzare aree di competenza di grande valore già esistenti in un numero limitato di settori chiave, sia per incentivare, in quanto strategiche, nuove aree di sviluppo ancora non coltivate a livello di eccellenza, ma

in grado di rapportarsi proficuamente alle punte di eccellenza presenti nel panorama italiano. Le aree di interesse strategico per la ricerca nazionale ed internazionale, che si avvantaggiano delle ricerche in ambito cristallografico, sono variegata e con forti ricadute in vari settori economici e sociali. Infatti, si va dalla medicina e dalle scienze della vita (imaging, diagnostica, medicina rigenerativa, farmaci), all'energia (fonti rinnovabili, stoccaggio e trasporto di nuovi vettori energetici), dall'ambiente (prevenzione, disinquinamento e green chemistry), ai materiali funzionali tecnologicamente avanzati (elettronica organica, semi- e super-conduttori, sensori, smart textiles, ecc.) e ai beni culturali (protezione e restauro). È utile, quindi, descrivere brevemente alcune aree di sviluppo della cristallografia moderna in modo da evidenziare l'attualità di questa scienza.

### Crescita cristallina

Lo studio della crescita dei cristalli si pone all'interfaccia di numerose discipline scientifiche; per tale motivo richiede competenze e conoscenze provenienti da fisica, chimica e biologia. La crescita cristallina riveste un ruolo fondamentale nella comprensione dei processi naturali e di laboratorio (quindi industriali), che interessano la formazione di fasi cristalline da fuso, da vapore e da soluzione. Il compito dei "crescitori" è duplice: (i) ricerca applicata: individuare nuove metodologie per ottenere materiali (cristalli organici, inorganici e ibridi) con proprietà fisico-chimiche e caratteristiche morfologiche sempre nuove e adeguate alle





applicazioni cui si cerca di giungere; (ii) ricerca di base: approfondire la comprensione dei meccanismi che portano alla formazione e alla crescita di tali materiali.

Diversi sono i settori che non possono permettersi di trascurare le teorie alla base della crescita cristallina: le nanotecnologie, per il controllo della materia su scala dimensionale inferiore al micrometro; il settore farmaceutico, per lo sviluppo di materiali biocompatibili per la ricostruzione delle ossa e dei denti; il settore dei semi e super conduttori, per lo sviluppo di dispositivi sempre più resistenti e efficienti; la produzione di materiali funzionali capaci di adattarsi agli stimoli esterni, con applicazioni nei settori più disparati (edilizia, elettronica, farmaceutica); l'industria alimentare (ad esempio cristallizzazione di zucchero e cioccolato).

### Mineralogia

La mineralogia è la scienza che studia la composizione chimica, la struttura cristallina e le caratteristiche fisiche dei minerali, nonché la loro genesi, trasformazione ed utilizzo da parte dell'uomo. I minerali, intesi come solidi cristallini omogenei formati in condizioni naturali e con un ordinato arrangiamento atomico, sono stati i primi oggetti di studio della cristallografia morfologica, della cristallografia ottica e, nell'ultimo secolo, della cristallografia strutturale. Lo studio cristallografico delle fasi naturali e del loro comportamento, in condizioni di temperatura e pressioni variabili, è da sempre ispiratore di sviluppi nel campo delle applicazioni dei minerali stessi e delle loro controparti sintetiche. Diversi sono i settori in cui la cristallografia risulta importante nell'ambito della

mineralogia. Possiamo citare la mineralogia sistematica (per la caratterizzazione di nuove specie mineralogiche, e per lo studio di strutture modulari e di fenomeni di ordine-disordine intracristallino), la mineralogia sperimentale (per lo studio della stabilità di fase, del comportamento termo-elastico e della cinetica di processi di trasformazione di minerali, con implicazioni petrologiche e geofisiche), la mineralogia ambientale (per lo studio dei processi di impatto sull'ambiente e sulla salute umana di processi estrattivi, minerali asbestiformi, polveri sottili aero disperse, inquinanti nei suoli, processi e protocolli di bonifica e di inertizzazione), la mineralogia industriale (per gli usi dei minerali nei processi produttivi, ottimizzazione dei processi industriali), la mineralogia medica (per lo studio di composti cristallini in ambito biologico - apatiti, aggregati policristallini che formano calcoli, materiali per la produzione di impianti

e protesi), la gemmologia, l'archeometria e la mineralogia applicata ai beni culturali.

### Biologia strutturale e scienze della vita

La cristallografia, accoppiata agli sviluppi altrettanto spettacolari delle tecniche di biologia molecolare e delle grandi sorgenti di raggi X, ha permesso alla biologia strutturale di compiere passi da gigante negli ultimi decenni. Si consideri che il numero di strutture ai raggi X di macromolecole depositate nella banca dati "Protein Data Bank" è passato da poco meno di 500 nel 1990 all'odierno 71.000. I campi di applicazione della biologia strutturale vanno dall'analisi della struttura tridimensionale delle macromolecole biologiche prese individualmente, ai loro complessi macromolecolari e alla loro interazione con metaboliti e farmaci. Quest'ultimo aspetto è particolarmente rilevante per le sue applicazioni nel campo della salute dell'uomo, poiché oggi il cosiddetto "drug design" si fonda sulla conoscenza preliminare della struttura tridimensionale ai raggi X della proteina bersaglio. Il contributo principale della cristallografia in campo biologico riguarda, comunque, soprattutto la comprensione a livello atomico dei meccanismi di funzionamento dei processi fisiologici. Solo la conoscenza dettagliata della struttura di una macromolecola biologica permette di descriverne il meccanismo di azione, e di sfruttare questa informazione a scopi terapeutici (ad esempio, progettare degli inibitori selettivi che possano eventualmente essere usati come farmaci) o biotecnologici (ad esempio, modificare il sito attivo di un enzima per cambiare la sua specificità ed usarlo a fini industriali). Accanto alla cristallografia classica si sono sviluppate tecniche complementari, quali lo Small Angle X-ray Scattering (SAXS), che permette di studiare la conformazione a bassa risoluzione di complessi macromolecolari in soluzione, e la diffrazione di elettroni su cristalli bi-dimensionali. È, infine, in arrivo il Free Electron Laser a raggi X (X-FEL), che dovrebbe permettere l'analisi strutturale utilizzando nanocristalli o addirittura singole molecole.

### Cristallografia chimica

I domini scientifici della cristallografia e della chimica sono profondamente intrecciati, sin dagli albori di entrambe le scienze. Basti pensare come i proto-cristallografi postulassero l'esistenza di corpuscoli ripetuti periodicamente, quali costituenti dei cristalli, anticipando di

Fig. 2 - La mostra "CRISTALLI!", uno degli eventi nell'ambito dell'Anno Internazionale della cristallografia (IYCr2014). La mostra a Padova è allestita presso l'Orto Botanico





secoli la scoperta di atomi e molecole. Con l'introduzione dei raggi X e lo sviluppo della diffrazione, l'intreccio è aumentato. Grazie alla determinazione delle strutture di molecole e sali in fase cristallina fu possibile porre le basi della moderna chimica, in particolare delle teorie sul legame chimico e più recentemente della chimica supramolecolare. Tuttavia, da un paio di decenni, la cristallografia viene percepita prevalentemente come una tecnica analitica e non propriamente una scienza, il che ne ha di molto frenato gli sviluppi. Tutto nasce dalla confusione tra la cristallografia (una scienza) e la diffrazione (un fenomeno su cui si fondano alcune tecniche in grado di fornire accurate geometrie molecolari, comprese analisi elementari e configurazioni assolute). La cristallografia chimica, invece, andrebbe intesa maggiormente come chimica/fisica dello stato solido anche in relazione alla definizione allargata di stato cristallino, che comprende anche forme di ordine in stato solido non necessariamente periodiche. A questo proposito, va segnalato l'ultimo premio Nobel per la Chimica, assegnato nel 2011 al cristallografo Dan Shechtman, che circa trent'anni or sono fu il primo a riconoscere e studiare i quasi-cristalli, un ambito scientifico al quale ha notevolmente contribuito anche la ricerca italiana. La cristallografia chimica è un potente strumento di ricerca sia per studi di metodi per determinare le strutture cristalline (da dati di diffrazione oppure a partire da principi primi), sia per le analisi accurate, con risoluzioni sub atomiche o temporali.

### Cristallografia di materiali policristallini

Lo studio di materiali policristallini, fino a qualche anno fa assolutamente marginale rispetto al più nobile settore del cristallo singolo, ha registrato negli ultimi vent'anni un vero e proprio Rinascimento. L'oggetto dell'interesse cristallografico è, in tal caso, un *ensemble* costituito di un grandissimo numero di micro- o nano-cristalli, le cui proprietà dipendono dal modo in cui gli atomi si organizzano ed impaccano in sistemi alla microscala, ovvero dal loro esistere o essere ingegnerizzati alla nanoscala, o addirittura dalla presenza di difetti. Tali sistemi richiedono set-up sperimentali e tecniche di "modeling" dedicati, specificatamente progettati per la loro completa caratterizzazione alla scala atomica. I settori di interesse di queste tecniche strumentali e di calcolo sono molteplici, con ricadute socio-economiche estremamente importanti.

Molti principi attivi di farmaci vengono oggi caratterizzati con questi metodi, che rivestono, pertanto, un ruolo centrale per l'industria chimico-farmaceutica in ambito brevettuale e nel "patent litigation". Sempre nel campo biomedicale, le nanotecnologie costituiscono un settore di frontiera e metodi cristallografici avanzati possono essere impiegati per studiare nanoparticelle magnetiche per applicazione in imaging diagnostico e trattamenti tumorali, o nanosistemi multifunzionali complessi progettati per drug-delivery e per applicazioni in medicina rigenerativa. Un analogo contesto riguarda molti materiali tecnologicamente avanzati, sintetizzati in forma di polveri micro- o nano-cristalline: per applicazioni energetiche ed ambientali (utilizzati per batterie, produzione ed immagazzinamento di idrogeno, separazioni di gas, nel fotovoltaico, nel campo dei semiconduttori organici ed in quello della catalisi eterogenea, settore trainante dell'industria petrolchimica), come supporti magnetici, in materiali superconduttori, in sensoristica, nel settore dei tessuti intelligenti ed in molti altri. La lista dei settori in cui l'analisi e la caratterizzazione di materiali policristallini riveste un particolare interesse è ancor più estesa: conservazione di beni culturali, caratterizzazione di materiali strutturali (metalli, acciai e leghe in generale, ceramici, abrasivi), scienze forensi, certificazioni doganali e metodi anticorruzione, nonché applicazioni in cosmetica e, più in generale, controllo qualità di prodotti e processi.

### Conclusioni e considerazioni

Dalla breve analisi riportata, sembra evidente che la cristallografia è una scienza multidisciplinare in grado di integrare conoscenze e risorse atte ad affrontare problemi complessi, riconoscendo il ruolo chiave, tipico delle grandi scienze, dell'integrazione tra ricerca di base "curiosity driven" e ricerca applicata. Questo ruolo importante della cristallografia ha ricevuto un importante riconoscimento da parte dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite, che ha adottato una risoluzione proclamando il 2014 "Anno Internazionale della cristallografia" (Fig. 2). La caratterizzazione con tecniche cristallografiche di materiali (inorganici, organici e biologici) rappresenta, ormai, un ambito applicativo importante, direttamente riconducibile con le esigenze di innovazione e di supporto alla competitività del tessuto industriale. La possibilità di sviluppare nuovi materiali o nuove molecole con specifiche

proprietà è vitale per tutte le aree della scienza e della tecnologia nell'ambito delle tematiche energetiche, dell'ICT, della salute ed alimentazione, della qualità della vita, della mobilità e sicurezza e, non ultimo in ordine di importanza, nella tutela del "made in Italy", ivi incluso la tutela del patrimonio culturale. Quindi, visto l'ampio spettro di applicazioni della cristallografia, le ricadute socio-economiche di questa scienza potrebbero dare un contributo importante alla ripresa della difficile realtà del Paese sia a livello di trasferimento tecnologico in settori di frontiera, sopra citati, sia a livello occupazionale, in ruoli tecnici, scientifici e gestionali, di personale adeguatamente formato. Un Paese come l'Italia, che non voglia perdere terreno in termini di competitività a livello internazionale per affrontare le sfide tecnologiche del futuro, dovrebbe investire nella ricerca e nella formazione in ambito cristallografico, una scienza che potrebbe essere nuovamente uno dei punti di forza per lo sviluppo economico del nostro Paese.

### Ringraziamenti

L'autore ringrazia i colleghi Marco Bruno (Dipartimento di Scienze della Terra - Università degli Studi di Torino), Diego Gatta (Dipartimento di Scienze della Terra "Ardito Desio" - Università degli Studi di Milano), Antonietta Guagliardi (Istituto di Cristallografia - Consiglio Nazionale delle Ricerche e To.Sca.Lab), Piero Macchi (Department of Chemistry and Biochemistry - University of Bern) e Giuseppe Zanotti (Dipartimento Di Scienze Biomediche - Università degli Studi di Padova) per il contributo dato alla stesura dell'articolo.

### Crystallography: a Multidisciplinary Science for Country Development

Crystallography is a multidisciplinary science with the main purpose to provide information on structure at the atomic or molecular scale, and as structure is intimately linked to the properties and functions of materials and molecules of all sizes.

MICHELE SAVIANO  
PRESIDENTE ASSOCIAZIONE ITALIANA  
DI CRISTALLOGRAFIA (AIC)  
ISTITUTO DI CRISTALLOGRAFIA - CNR - BARI  
MSAVIANO@UNINA.IT



# SCOPRI I NUOVI DISCHI DI ROTTURA



**ISano**  
**IScored**

Dispositivi di sicurezza contro il rischio di variazione di pressione



**ASSOLUTA  
RIPRODUCIBILITA'**



**FLESSIBILITA'  
DI PROGETTAZIONE**



**ELEVATA  
PRECISIONE**



**RESISTENZA ALLA  
FRAMMENTAZIONE**

**CE**  
0426

Certified for pressure  
of equipment under pressure  
according to European Directive  
97/23/EC (PED)



Certified for pressure  
of equipment under pressure  
according to European Directive  
97/23/EC (PED)



Certified in regard of the design  
according to European Directive  
2001/28/EC (KTA)



UNI EN ISO 9001



[Donadonsdd.com](http://Donadonsdd.com)

**SILO<sup>2</sup>**

Molti hanno una soluzione per tutti.  
Noi offriamo a ciascuno la sua.



**SILO<sup>2</sup>**



**ROTAR**



**SILO**



**LA PIÙ VASTA GAMMA DI MAGAZZINI VERTICALI**

**SILO<sup>2</sup>** - Il magazzino verticale pluricolonna su misura

**ROTAR** - Il magazzino verticale a piani rotanti per carichi leggeri

**SILO** - Il magazzino verticale monocolonna versatile

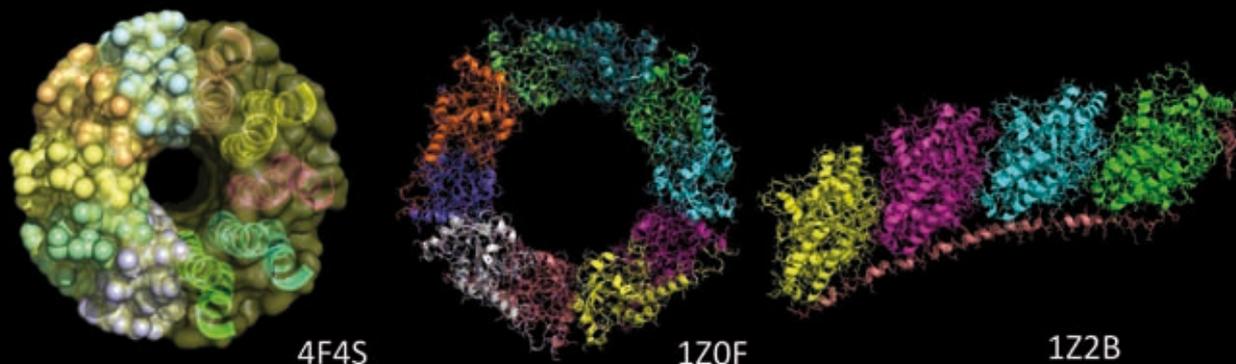
**ICAM**  
intelligent space solutions

[www.icamonline.eu](http://www.icamonline.eu)



# LA CRISTALLOGRAFIA NELLE SCIENZE DELLA VITA: SIAMO VICINI AL LIMITE?

LA CRISTALLOGRAFIA MACROMOLECOLARE HA VISSUTO STRAORDINARI PROGRESSI DAGLI ANNI CINQUANTA, QUANDO SONO STATE DETERMINE LE PRIME STRUTTURE TRIDIMENSIONALI DI PROTEINE, FINO A OGGI. IL CONTINUO AUMENTO DELLA POTENZA DI CALCOLO, LA DISPONIBILITÀ DI NUOVE SORGENTI DI RAGGI X QUALI I SINCROTRONI, LA POSSIBILITÀ DI ESPRIMERE LE PROTEINE IN SISTEMI ETEROLOGHI, I NUOVI E SEMPRE PIÙ POTENTI ALGORITMI DI CALCOLO HANNO RESO LA DETERMINAZIONE E L'AFFINAMENTO DELLE STRUTTURE MACROMOLECOLARI QUASI UN LAVORO DI ROUTINE. EPPURE, LE NUOVE METODICHE BASATE SUI LASER A RAGGI X A ELETTRONI LIBERI STANNO PER INTRODURRE NEL SETTORE UNA NUOVA E FORSE DEFINITIVA RIVOLUZIONE



Rappresentazione schematica di tre strutture macromolecolari altamente simmetriche. Da sinistra a destra: F1FO ATPase da lievito (PDB code 4F4S), Alkyl Hydroperoxide-reductase da *Helicobacter pylori* (PDB code 1Z0F) e complesso tubulin-colchicine-vinblastine (PDB code 1Z2B). Le immagini delle strutture sono state prodotte utilizzando il software Pymol (The PyMOL Molecular Graphics System, Version 1.5.0.4 Schrödinger, LLC)

## La prospettiva storica

Dopo il primo esperimento di diffrazione dei raggi X effettuato da von Laue, Friederich e Knipping nel 1912<sup>1</sup>, la ricerca cristallografica nella prima metà del XIX secolo si era concentrata soprattutto sullo sviluppo delle metodologie appropriate per misurare i dati di diffrazione e per risolvere la struttura da cristallo singolo. L'assenza di calcolatori elettronici, per il cui utilizzo si è dovuto aspettare la fine della seconda guerra mondiale, limitava

fortemente la possibilità di affrontare i lunghi e tediosi calcoli necessari per portare a termine le trasformate di Fourier tridimensionali; le strutture risolte nella prima metà del secolo sono state essenzialmente quelle di cristalli ionici con pochi atomi nella cella cristallina o di cristalli molecolari contenenti molecole con un numero molto limitato di atomi. Per le prime strutture tridimensionali di proteine dobbiamo aspettare la fine degli anni Cinquanta, con la proteina che lega l'ossigeno,

la mioglobina, pubblicata nel 1958 da Kendrew e collaboratori<sup>2</sup>, seguita subito dopo da quella del trasportatore dell'ossigeno nel plasma, l'emoglobina, da parte di Max Perutz e collaboratori<sup>3</sup>.

Il campo della cristallografia di proteine (il termine "cristallografia di proteine" può essere fuorviante e dovrebbe essere sostituito da "cristallografia di macromolecole", poiché la tecnica non si limita allo studio della struttura delle proteine, ma include tutte le altre





macromolecole biologiche, quali RNA, DNA, polisaccaridi, virus ecc.; tuttavia, poiché la stragrande maggioranza delle strutture risolte è rappresentata dalle proteine globulari, la prima espressione viene comunemente usata) procedette abbastanza lentamente durante i primi vent'anni. Fino alla fine degli anni Settanta la determinazione di una struttura completamente nuova poteva ancora prendere da cinque a dieci anni di intenso lavoro!

Nel 1972, anno della sua fondazione, solo dodici strutture di proteine erano presenti nella "Protein Data Bank" (PDB), la banca dati che raccoglie le coordinate e i dati di diffrazione di tutte le strutture macromolecolari pubblicate nel mondo. Oggi<sup>a</sup> vi si trovano più di 80.000 strutture determinate mediante diffrazione dei raggi X, liberamente accessibili ([www.pdb.org](http://www.pdb.org)). Il grafico di Fig. 1 permette di apprezzare la crescita pressoché esponenziale, iniziata negli anni Novanta, del numero di strutture depositate. Questa crescita è tuttora in atto, sebbene qualche diminuzione della pendenza stia forse diventando visibile, e le sue ragioni possono essere fatte risalire a quattro fattori principali: i) la continua crescita della potenza di calcolo disponibile, ii) il miglioramento continuo degli algoritmi e dei programmi usati per risolvere il problema della fase, iii) i progressi della biologia molecolare e iv) la disponibilità delle sorgenti di luce di sincrotrone. Il primo punto non necessita di spiegazioni: ciascuno di noi ha sperimentato il fatto che oggi con un personal computer si possono effettuare calcoli che negli anni Ottanta richiedevano un supercomputer. Il secondo punto è molto tecnico e le persone interessate possono trovare interi libri sull'argomento<sup>4</sup>.

La biologia molecolare ha reso disponibili per la cristallizzazione proteine che sono presenti solo in tracce nella cellula, o da sorgenti che sono difficilmente reperibili (si consideri, per esempio, che se si vuole studiare una proteina di origine umana, solo le proteine del plasma sono facilmente ottenibili). Infine, i vantaggi dell'uso della radiazione di sincrotrone sono commentati nel prossimo paragrafo. Nei successivi si discute delle prospettive e dei limiti della tecnica.

### La radiazione di sincrotrone

È difficile sottostimare l'importanza che i sincrotroni hanno assunto nella cristallografia di macromolecole (e naturalmente in molti altri campi, al di fuori degli scopi di quest'articolo).

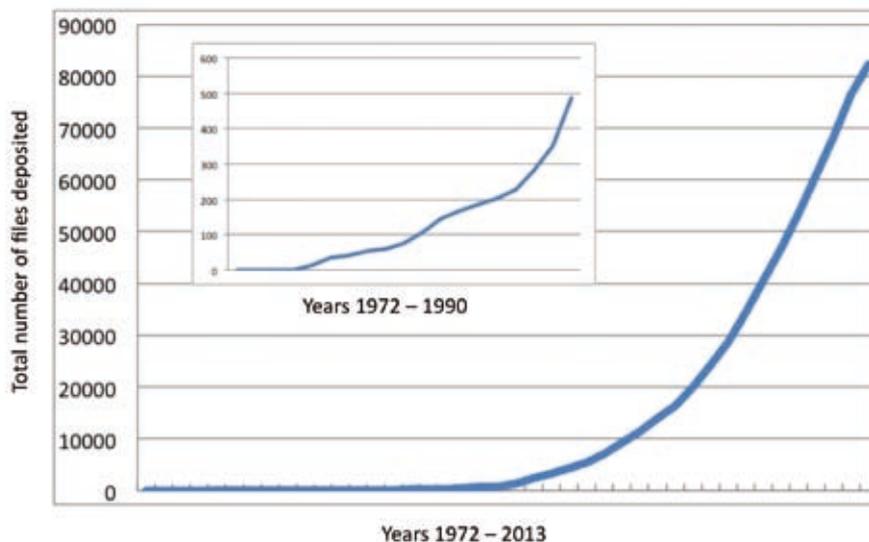


Fig. 1 - La crescita della Protein data Bank. Il grafico illustra l'aumento del numero totale di strutture depositate dal 1972, anno di fondazione della banca dati. Nell'inserito, si vede il dettaglio della crescita dal 1972 al 1990

Le apparecchiature di terza generazione forniscono un fascio di raggi X estremamente brillante (la brillantezza del fascio, definita come il numero di fotoni/secondo/mm<sup>2</sup>/0,1% di banda passante, può essere di dieci-dodici ordini di grandezza o più rispetto a quella di un generatore a tubo sigillato) e, su linee equipaggiate con rivelatori adatti, la misura di un intero set di dati di diffrazione può essere effettuata in due-tre minuti; si consideri che nei vecchi tempi, usando una camera a rotazione, erano necessarie almeno ventiquattro ore solo per impressionare le pellicole, e anche più tempo poi per processare i dati. Inoltre, sono oggi operative linee micro-focus sulle quali si possono misurare i dati di diffrazione da cristalli singoli di dimensioni molto piccole, fino a qualche micrometro per lato.

Un altro importante vantaggio della radiazione di sincrotrone rispetto a generatori convenzionali è quella che si definisce *tunability*, cioè la possibilità di selezionare specifiche lunghezze d'onda. Quest'ultima proprietà permette di risolvere il problema della fase usando la tecnica della dispersione o diffrazione anomala. Poiché, infatti, con le moderne tecniche di biologia molecolare si possono produrre proteine nelle quali l'amminoacido metionina è sostituito da seleno-metionina, la misura dei dati di diffrazione alla lunghezza d'onda opportuna può essere usata per risolvere il problema della fase e determinare la struttura tridimensionale, in modo molto spesso quasi automatico.

### Oggetti molto grandi

Esiste un limite alle dimensioni oltre il quale le macromolecole o i complessi macromolecolari possono essere studiati usando la diffrazione dei raggi X? La risposta è no. La sola condizione limitante è che l'oggetto che si vuole studiare si possa ottenere nella forma di un cristallo singolo, grande a sufficienza per la diffrazione (per quanto riguarda il significato del termine "cristallo grande", si veda il paragrafo su XFEL). Naturalmente, più grande è la molecola sotto indagine, più laboriosa è la determinazione della sua struttura. In anni recenti abbiamo assistito alla realizzazione di un progetto in corso da molti anni, la determinazione della struttura del ribosoma. Quest'ultimo è il marchingegno molecolare che assiste, catalizza e coordina la biosintesi delle proteine partendo dal suo RNA messaggero. Per il raggiungimento di questo traguardo, nel 2009 V. Ramakrishnan, T.A. Steitz e A.E. Yonath hanno vinto il premio Nobel per la chimica. Il ribosoma è un complesso, trascurando gli atomi di idrogeno, di circa 60.000 atomi (Fig. 2A). La sua struttura si è rivelata fondamentale per chiarire il meccanismo molecolare che controlla la produzione di proteine nella cellula e, grazie alla struttura di complessi ribosoma/inibitore, ha permesso e permetterà di disegnare nuovi e più potenti antibiotici<sup>5</sup>.

Un'altra classe di oggetti molto grandi studiati dalla cristallografia sono i virus. I virus non sono molecole e neppure complessi macromolecolari: essi sono formati da un

<sup>a</sup>Alla data del 20 agosto 2013, erano presenti nella PDB 93.252 strutture, delle quali 82.337 determinate per diffrazione dei raggi X, 10.051 per NMR e le altre per microscopia elettronica o tecniche miste.





Fig. 2A

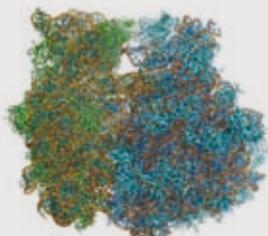
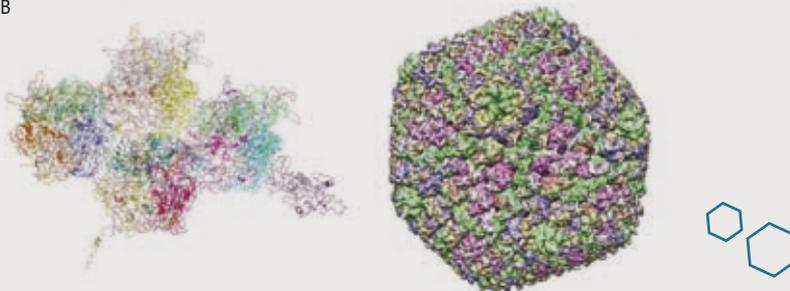


Fig. 2 - Struttura del ribosoma 70 S da *Thermus thermophilus*. La subunità 30S è colorata in verde, la 50S in azzurro (coordinate PDB 2WDK e 2WDL). Il tracciato della catena di RNA ribosomiale è mostrato come un sottile tubo arancio. Fig. 2A: vista dell'unità asimmetrica dell'adenovirus umano (sinistra, coordinate PDB 1VSZ) e rappresentazione schematica dell'intero capsid (destra). La Fig. 2B è riprodotta dalla PDB

Fig. 2B



guscio proteico, il capsid, che include al proprio interno l'acido nucleico, DNA o RNA. I virus sono una via di mezzo tra la materia non-vivente e vivente, poiché non sono in grado di riprodursi da soli e necessitano, per farlo, di una cellula ospite. Il capsid dei virus ha un'elevata simmetria e quest'ultima ne favorisce la cristallizzazione<sup>b</sup>. Alla data di ottobre 2013 erano presenti nella PDB 287 file di coordinate atomiche di virus sferici ottenute tramite diffrazione dei raggi X<sup>c</sup>. I più grandi tra questi sono l'adenovirus umano [6] e il virus adeno-associato sierotipo 3B [7], che contano rispettivamente 92.000 e 83.000 atomi nell'unità asimmetrica. La struttura dell'adenovirus è illustrata in Fig. 2B.

### Luci e ombre. Il lato oscuro

Il maggiore ostacolo alla biologia strutturale basata sui raggi X è rappresentato dalla necessità, per poter determinare la struttura di una macromolecola, di ottenerne cristalli di sufficiente grandezza e qualità. La procedura di cristallizzazione rappresenta oggi lo stadio limitante, mentre gli altri passaggi (misura dei dati di diffrazione, soluzione del problema della fase, costruzione del modello e affinamento) sono stati resi molto più veloci rispetto al passato. Questo mette ancora più in evidenza il rallentamento introdotto dallo stadio di crescita dei cristalli. Naturalmente progressi sono stati compiuti anche in questo campo e le metodologie di cristallizzazione hanno beneficiato, per esempio, dell'introduzione

di robot nella preparazione delle piastre di cristallizzazione usate nella tecnica di diffusione di vapore. Questi hanno anche permesso di ridurre significativamente le quantità di materiale usato nei test di cristallizzazione, riducendo al minimo la dimensione delle gocce con cui si eseguono le prove (50-100 nanolitri), il che permette di eseguire moltissimi test partendo da una limitata quantità di campione. In aggiunta, numerosi kit contenenti soluzioni precipitanti già pronte sono disponibili commercialmente, cosa che semplifica il lavoro del cristallografo. Tuttavia, l'ottenimento di cristalli di macromolecole rimane per ora, più che una scienza, un'arte nella quale vengono provate un grande numero di condizioni variando numerosi parametri: natura e concentrazione del precipitante, pH e tipo di tampone, temperatura, concentrazione di macromolecola, additivi e, eventualmente, detergenti. La corretta combinazione di questi fattori può portare all'ottenimento di cristalli adatti all'analisi ai raggi X. Se questo non avviene, la ragione spesso risiede nello stato del campione: per esempio, la macromolecola può contenere una porzione consistente di regioni flessibili o disordinate, o può tendere ad aggregare dando origine a oligomeri di dimensioni variabili. Infine, un discorso a parte meritano le proteine di membrana. Queste, che rappresentano una porzione consistente del genoma, intorno al 30%, sono difficili da produrre in grande quantità e ancora più difficili da cristallizzare.

In conclusione, lo stadio della cristallizzazione rappresenta oggi il collo di bottiglia nel processo della determinazione della struttura ai raggi X delle macromolecole. Questo potrebbe però essere superato, almeno parzialmente, non solo da possibili future innovazioni nelle tecniche di cristallizzazione, ma anche da un nuovo attore appena apparso sulla scena, il laser a raggi X a elettroni liberi (X-ray Free-Electron Laser, XFEL), discusso nel prossimo paragrafo.

### XFEL e nano-cristallografia

La nuova frontiera della cristallografia macromolecolare è rappresentata da una sorgente chiamata XFEL. È un acceleratore lineare di elettroni che produce impulsi coerenti di radiazione che durano qualche decina di femto-secondi e che sono caratterizzati da una brillantezza che supera di svariati ordini di grandezza quella degli attuali sincrotroni. Un XFEL caratterizzato da una lunghezza d'onda di circa 1 Å è già operativo nei pressi di Stanford (Linear Coherent Light Source, LCLS; Fig. 3) e altri sono in via di costruzione, tra i quali l'XFEL Europeo ad Amburgo (Germania).

L'XFEL produce brevi impulsi di raggi X così intensi che il cristallo di proteina viene totalmente distrutto in un tempo anche più breve dell'impulso medesimo; ciononostante, prima che il cristallo decada completamente si riesce ad acquisire uno spettro. Questo rappresenta solo una piccola parte dello spettro di diffrazione totale, poiché normalmente il cristallo deve essere ruotato per poter coprire l'intero spazio reciproco. Poiché l'interazione cristallo-radiazione ha luogo nel vuoto e i cristalli sono distrutti nel giro di pochi femto-secondi, è stata messa a punto una tecnica che consiste nell'iniettare micro- o nano-cristalli all'interno di uno spruzzo di liquido (*liquid jet*). Ogni volta che un impulso di raggi X incontra un cristallo, si osserva sul rivelatore uno spettro di diffrazione. Combinando i singoli spettri ottenuti da un grande numero di cristalli disposti con orientazioni casuali l'intero spettro tridimensionale può essere ricostruito e la struttura determinata.

Il principale vantaggio di questa tecnica risiede nella possibilità di usare cristalli che, per le loro dimensioni, non fornirebbero uno spettro di diffrazione osservabile in un sincrotrone. Le prime prove sperimentali hanno mostrato che, per misurare un intero spettro, è necessario l'uso di più di un milione di snap-shots. Solo

<sup>b</sup>Per essere più precisi, solo i virus sferici privi di membrana esterna cristallizzano.

<sup>c</sup>Altre 60 strutture di virus erano state determinate per microscopia elettronica.



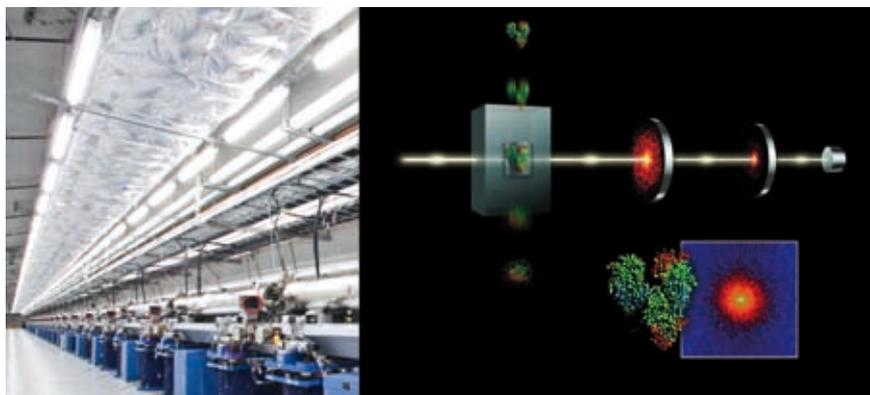


Fig. 3 - Vista di alcuni moduli del X-ray Free-electron laser SCLS operante a SLAC, Stanford University, USA (Cortesia SLAC National Accelerator Laboratory, Archives and History Office).

Nell'inserto, una rappresentazione idealizzata della procedura per ottenere immagini a risoluzione atomica di singole molecole

una piccola percentuale di questi, meno del 5%, incontrano in modo produttivo un cristallo dando origine a un'immagine di diffrazione, e solo una frazione di queste ultime può essere indicizzata; questo implica l'uso di centinaia dei migliaia di singoli micro- o nano-cristalli. Non essendo possibile, almeno per ora, sincronizzare l'impulso dei raggi X con la presenza di un cristallo nel fascio medesimo, un grande numero di cristalli viene perso e un grande numero di frame del rivelatore risulta vuoto. Tuttavia, un paio di strutture sono state determinate, a dimostrazione della fattibilità del metodo<sup>7-10</sup>. Il vantaggio nell'usare micro- o nano-cristalli appare ovvio: la crescita di cristalli grandi e ben ordinati è il collo di bottiglia della biologia strutturale. In svariati casi, soprattutto nel caso di proteine di membrana, spesso non si ottengono mai cristalli adatti. Al contrario, il precipitato da una soluzione di proteina è generalmente non amorfo, ma consiste di un grandissimo numero di cristallini di dimensione nanometrica. Infine, va aggiunta una considerazione teorica. La teoria cinematica della diffrazione dei raggi X assume che, per poter osservare spot di diffrazione in corrispondenza dei picchi di Bragg, il cristallo sia infinito (e perfettamente ordinato). Questo naturalmente non è mai vero, ma in pratica un numero sufficientemente grande di "celle unitarie" è considerato un'approssimazione adeguata. Consideriamo come esempio un cristallo, di forma cubica, la cui dimensione per ogni lato sia di 1  $\mu\text{m}$ . Se la cella cristallina ha dimensioni di 10 nm, questo dà una ripetizione di 100 celle unitarie in ciascuna delle tre direzioni; se lo stesso cristallo contiene celle di 100 nm, sono presenti solo 10 celle per ogni direzione. In entrambi i casi, le condizioni di Laue sono solo parzialmente soddisfatte e lo spettro apparirà come una sequenza di picchi di Bragg inframezzati da una serie di frange. Questo spettro di diffrazione continuo può rappresentare un vantaggio,

poiché potrebbe essere usato per risolvere in modo diretto il problema della fase<sup>11</sup>.

### Cristallografia senza cristalli?

L'impossibilità di cristallizzare parecchie categorie di campioni, ad esempio macromolecole composte da domini connessi tra loro da regioni flessibili o complessi macromolecolari labili o transienti, impedisce di avere informazioni strutturali a livello atomico su campioni biologicamente molto importanti. XFEL offre l'opportunità, grazie alla coerenza della sua radiazione, di ottenere la struttura di singole molecole, senza la necessità che queste siano presenti all'interno di un cristallo. È, infatti, possibile ricostruire l'immagine di un oggetto dal suo spettro di diffrazione continuo usando appropriati algoritmi di recupero della fase<sup>12</sup>. Nel caso dell'esposizione di una singola molecola al fascio di un XFEL, nei pochi femtosecondi che precedono l'esplosione della molecola si raccoglie lo spettro, questa volta continuo (Fig. 3). Anche in questo caso, come per il cristallo, la radiazione diffusa raccolta sul rivelatore ci fornisce una proiezione bidimensionale della molecola, e numerose immagini di proiezioni diverse devono essere combinate per generare la struttura tridimensionale. La ricombinazione delle singole proiezioni è molto più complessa che nel caso dei cristalli, poiché in quest'ultimo caso l'indicizzazione dello spazio reciproco rende il processo semplice. Al momento, sono state effettuate solo simulazioni<sup>13</sup> e non conosciamo ancora il vero limite di risoluzione di questa tecnica di ricostruzione dell'immagine da particelle singole. Tuttavia, essa apre orizzonti ancora inesplorati alla biologia strutturale.

### Conclusioni

Dopo gli straordinari progressi tecnici degli ultimi decenni, la cristallografia macromolecolare ha raggiunto la maturità. Un settore un tempo

coltivato da un numero limitato di specialisti è diventato una tecnica di uso comune tra i biologi molecolari e i biochimici che cercano di risolvere rilevanti problemi biologici. Ma i nuovi sviluppi tecnologici, quali l'X-ray Free-Electron Laser, lasciano intravedere che altre e ancor più straordinarie possibilità sono dietro l'angolo.

### BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup>A.E.H. Tutton, *Nature*, 1922, **110**, 2749.
- <sup>2</sup>J.C. Kendrew *et al.*, *Nature*, 1958, **181**, 662.
- <sup>3</sup>M.F. Perutz *et al.*, *Nature*, 1960, **185**, 416.
- <sup>4</sup>C. Giacovazzo *et al.*, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, 2011.
- <sup>5</sup>M. Pioletti *et al.*, *EMBO J.*, 2001, **20**, 1829.
- <sup>6</sup>V.S. Reddy *et al.*, *Science*, 2011, **329**, 1071.
- <sup>7</sup>T.F. Lerch *et al.*, *Virology*, 2010, **26**, 403.
- <sup>8</sup>H.N. Chapman *et al.*, *Nature*, 2011, **470**, 73.
- <sup>9</sup>S. Boutet *et al.*, *Science*, 2012, **337**, 362.
- <sup>10</sup>L. Redecke *et al.*, *Science*, 2013, **339**, 227.
- <sup>11</sup>R.A. Dilanian *et al.*, *Acta Cryst. Section A*, 2013, **A69**, 108.
- <sup>12</sup>J.R. Fienup, *Applied optics*, 1982, **21**, 2758.
- <sup>13</sup>A. Ravasio *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 28104.

### Crystallography in Life Sciences: Are We close to the Limit?

Macromolecular crystallography has witnessed extraordinary advancements since the end of 1950s, when the first protein structures were determined. The improvement of computer power, the availability of powerful X-ray sources such as synchrotrons, the possibility of expressing proteins in heterologous systems, and new algorithms for structure determination and refinement have already made the determination of the three-dimensional structure of a macromolecule quite straightforward. Nevertheless, the emergence of a new methodology based on x-ray free-electron lasers promises to introduce another revolution in the field.

GIUSEPPE ZANOTTI  
DIPARTIMENTO DI SCIENZE BIOMEDICHE  
UNIVERSITÀ DI PADOVA

GIUSEPPE.ZANOTTI@UNIPD.IT  
URL: [HTTP://TIRESIA.BIO.UNIPD.IT/ZANOTTI](http://tiresia.bio.unipd.it/zanotti)





# 2014: ANNO INTERNAZIONALE DELLA CRISTALLOGRAFIA

RISALE A UN SECOLO FA L'ESPERIMENTO DI DIFFRAZIONE DI RAGGI X CHE HA PERMESSO DI DETERMINARE LA STRUTTURA CRISTALLINA DEL CLORURO DI SODIO; DA ALLORA LA POSSIBILITÀ DI VISUALIZZARE LA STRUTTURA TRIDIMENSIONALE DELLE MOLECOLE E DEI MATERIALI SOLIDI HA PORTATO UNA RIVOLUZIONE COPERNICANA NELLA CHIMICA MODERNA, NELLA BIOLOGIA MOLECOLARE, NELLE SCIENZE FARMACEUTICHE, NELLA FISICA DELLO STATO SOLIDO, NELLA MINERALOGIA. PER QUESTO L'ORGANIZZAZIONE DELLE NAZIONI UNITE HA PROCLAMATO IL 2014 ANNO INTERNAZIONALE DELLA CRISTALLOGRAFIA, AFFIDANDO A UNESCO E ALL'INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY L'ORGANIZZAZIONE DI EVENTI VOLTI A DIFFONDERE LA CULTURA CRISTALLOGRAFICA, IN PARTICOLARE PRESSO I GIOVANI E NEI PAESI EMERGENTI. IN ITALIA L'ASSOCIAZIONE ITALIANA DI CRISTALLOGRAFIA STA COORDINANDO LA REALIZZAZIONE DI INTERVENTI DIDATTICI, DI ATTIVITÀ DIVULGATIVE, DI MOSTRE E DI PIATTAFORME PER L'INCONTRO TRA ACCADEMIA E INDUSTRIA PER EVIDENZIARE COME LA CRISTALLOGRAFIA ITALIANA, CON LE SUE ECCELLENZE RICONOSCIUTE A LIVELLO INTERNAZIONALE, POSSA METTERE A DISPOSIZIONE RISORSE INTELLETTUALI PER UN RILANCIO DELL'INNOVAZIONE TECNOLOGICA E CULTURALE NEL PAESE



## Crystals are everywhere

### Una nuova visione del mondo

La chimica contemporanea non può prescindere dalla conoscenza della struttura tridimensionale dei sistemi che manipola. Già Linus Pauling riconosceva nella disposizione degli atomi nelle molecole e in ogni tipo di sostanza la chiave per comprenderne meccanismi e proprietà: "It is structure that we look for whenever we try to understand anything. All science is built upon this search; we investigate how the cell is built of reticular

material, cytoplasm, chromosomes; how crystals aggregate; how atoms are fastened together; how electrons constitute a chemical bond between atoms. We like to understand, and to explain, observed facts in terms of structure. A chemist who understands why a diamond has certain properties, or why nylon or hemoglobin have other properties, because of the different ways their atoms are arranged, may ask questions that a geologist would not think of formulating, unless he had

been similarly trained in this way of thinking about the world" (Linus Pauling, 'The Place of Chemistry in the Integration of the Sciences', *Main Currents in Modern Thought*, 1950, 7, 110). Lo sviluppo della cristallografia si deve a questa necessità di comprendere come gli atomi sono disposti nella materia e legati fra loro a costituire molecole o composti "estesi", e poter capire e prevedere, sulla base di questo, il comportamento e le proprietà di materiali e sostanze in genere, di qualunque natura



e provenienza essi siano. Il 21 aprile 1912 Max Von Laue e due suoi giovani assistenti illuminarono con raggi X un cristallo di blenda, e scoprirono che il cristallo restituiva su una lastra fotografica un insieme di macchie discrete, evidenziando la diffrazione dei raggi. Questo esperimento fondamentale, seguito immediatamente dall'intuizione di William Lawrence Bragg che portò alla determinazione della struttura cristallina di NaCl, ha dato l'inizio a una rivoluzione scientifica che ha segnato la nascita di un nuovo modo di concepire la chimica, la fisica, la biologia.

Fino ad allora nessuno aveva mai potuto accedere alla struttura tridimensionale della materia a livello atomico, e negli anni successivi la comunità scientifica si gettò con entusiasmo a sperimentare e sviluppare la nuova tecnica, rivelando la struttura dei materiali di maggior interesse per la chimica del tempo. Nel 1929 Kathleen Lonsdale rivelò che i derivati del benzene sono planari, nel 1945 Dorothy Hodgkin svelò la struttura molecolare della penicillina, permettendo lo sviluppo della prima famiglia di antibiotici, e più tardi determinò la struttura della vitamina B12, dell'insulina, della ferritina e del virus del mosaico del tabacco, gettando le basi della moderna scienza farmaceutica. Nel 1953 Rosalind Franklin, James Watson, Francis Crick e Maurice Wilkins condussero gli esperimenti che portarono alla determinazione della struttura a doppia elica del DNA. Con un lavoro impressionante durato decenni Max Perutz e John Kendrew nel 1959 determinarono la struttura della mioglobina e dell'emoglobina, chiarendo le basi molecolari della respirazione. L'epopea trionfale della cristallografia è proseguita fino a rivelare il meccanismo di funzionamento dei ribosomi, la cui struttura è stata scoperta da Ada Yonath, Thomas Arthur Steitz e a Venkatraman Ramakrishnan grazie a un colossale lavoro durato anni che ha fruttato loro il Premio Nobel per la Chimica nel 2009. Questi ultimi 100 anni sono stati costellati da 28 Premi Nobel assegnati a studi di ispirazione cristallografica (Tab. 1). Negli ultimi decenni la cristallografia ha vissuto una rapida evoluzione, pur mantenendo la sua iniziale vocazione di indagare la struttura della materia. Le tecniche basate sulla diffrazione dei raggi X si sono sviluppate al punto di consentire lo studio di sistemi cristallini sempre più complessi, e si sono spinte verso sistemi disordinati, nanostrutturati, persino amorfi. Basti pensare

## PREMI NOBEL ASSOCIATI ALLA CRISTALLOGRAFIA (Tab.1)



### 2012 Chemistry

R.J. Lefkowitz and B.K. Kobilka  
*For studies of G-protein-coupled receptors*

### 2011 Chemistry

D. Shechtman  
*For the discovery of quasicrystals*

### 2010 Physics

A. Geim and K. Novoselov  
*For groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene*

### 2009 Chemistry

V. Ramakrishnan, T.A. Steitz and A.E. Yonath  
*Studies of the structure and function of the ribosome*

### 2006 Chemistry

R.D. Kornberg  
*Studies of the molecular basis of eukaryotic transcription*

### 2003 Chemistry

R. MacKinnon  
*Potassium Channels*

### 1997 Chemistry

P.D. Boyer, J.E. Walker and J.C. Skou  
*Elucidation of the enzymatic mechanism underlying the synthesis of adenosine triphosphate (ATP) and discovery of an ion-transporting enzyme*

### 1996 Chemistry

R. Curl, H. Kroto and R. Smalley  
*Discovery of the fullerene form of carbon*

### 1994 Physics

C. Shull and N. Brockhouse  
*Neutron diffraction*

### 1992 Physics

G. Charpak  
*Discovery of the multi wire proportional chamber*

### 1991 Physics

P.G. de Gennes  
*Methods of discovering order in simple systems can be applied to polymers and liquid crystals*

### 1988 Chemistry

J. Deisenhofer, R. Huber and H. Michel  
*For the determination of the three-dimensional structure of a photosynthetic reaction centre*

### 1985 Chemistry

H. Hauptman and J. Karle  
*Development of direct methods for the determination of crystal structures*

### 1982 Chemistry

A. Klug  
*Development of crystallographic electron microscopy and discovery of the structure of biologically important nucleic acid-protein complexes*

### 1976 Chemistry

W.N. Lipscomb  
*Structure of boranes*

### 1972 Chemistry

C.B. Anfinsen  
*Folding of protein chains*

### 1964 Chemistry

D. Hodgkin  
*Structure of many biochemical substances including Vitamin B12*

### 1962 Physiology or Medicine

F. Crick, J. Watson and M. Wilkins  
*The helical structure of DNA*

### 1962 Chemistry

J.C. Kendrew and M. Perutz  
*For their studies of the structures of globular proteins*

### 1954 Chemistry

L.C. Pauling  
*For his research into the nature of the chemical bond and its application to the elucidation of the structure of complex substances*

### 1946 Chemistry

J.B. Sumner  
*For his discovery that enzymes can be crystallised*

### 1937 Physics

C.J. Davisson and G. Thompson  
*Diffraction of electrons by crystals*

### 1936 Chemistry

P.J.W. Debye  
*For his contributions to our knowledge of molecular structure through his investigations on dipole moments and on the diffraction of X-rays and electrons in gases*

### 1929 Physics

L.-V. de Broglie  
*The wave nature of the electron*

### 1917 Physics

C.G. Barkla  
*Discovery of the characteristic Röntgen radiation of the elements*

### 1915 Physics

W.H. Bragg and W.L. Bragg  
*Use of X-rays to determine crystal structure*

### 1914 Physics

M. Von Laue  
*Diffraction of X-rays by crystals*

### 1901 Physics

W.C. Röntgen  
*Discovery of X-rays*





ad esempio alle tecniche basate sull'analisi del total scattering, ovvero di ciò che in un esperimento di diffrazione va oltre il segnale di Bragg. Alle tecniche diffrattometriche si sono aggiunti diversi metodi, quali ad esempio le spettroscopie di assorbimento X e vibrazionali, le tecniche di microscopia e diffrazione elettronica, i metodi computazionali, che oggi il cristallografo utilizza per fornire una visione più completa della struttura della materia. Lo sviluppo di grandi centri di ricerca come quelli basati sulla luce di sincrotrone ha permesso di affrontare problemi di frontiera e di forte impatto per la nostra vita quotidiana, come l'analisi della struttura delle macromolecole biologiche per la progettazione di farmaci, la definizione delle correlazioni tra struttura e proprietà per la progettazione di materiali all'avanguardia per l'elettronica, la optoelettronica, il magnetismo, lo studio e la datazione di manufatti di rilevanza archeologica o l'analisi di rocce lunari e meteoriti.

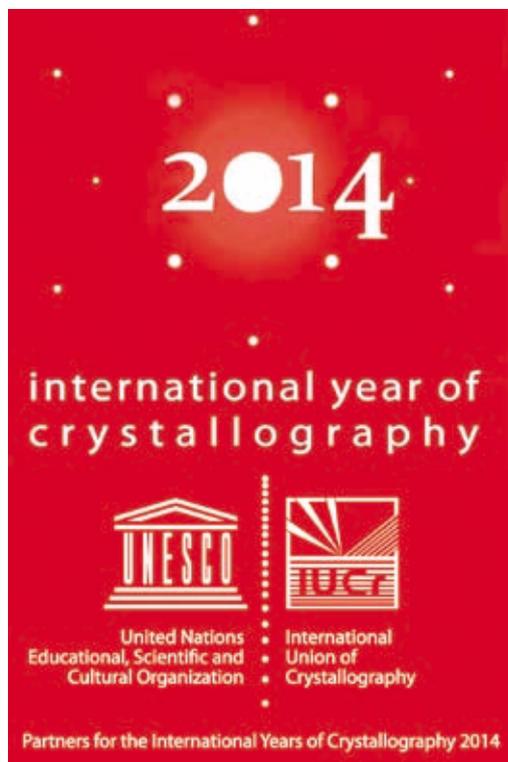
La cristallografia ha dunque portato la visione atomica e molecolare nella scienza, ha popolato di immagini e strutture la chimica moderna, la biologia molecolare, le scienze farmaceutiche, la fisica dello stato solido: la scienza moderna ha talmente incorporato questa nuova visione del mondo che ormai qualsiasi nuova idea non può prescindere da un'interpretazione strutturale. Grazie alla cristallografia moderna in questi 100 anni l'immaginario scientifico si è arricchito di splendide architetture molecolari, di meravigliose simmetrie, e il concetto di relazione tra forma e funzione si è esteso dal mondo macroscopico delle macchine meccaniche e degli organismi biologici al microscopico mondo delle macchine molecolari, dove dettagli grandi quanto un decimiliardesimo di metro determinano con precisione inesorabile le proprietà di un materiale per l'elettronica, l'efficacia di un farmaco, la funzione di un enzima.

### L'Anno Internazionale della Cristallografia

«La nostra attuale comprensione e concezione della natura della materia nel mondo in cui viviamo è fortemente basata sulle conoscenze apportate dalla cristallografia». Nel luglio 2012 l'ONU, Organizzazione delle Nazioni Unite, riconosce tale asserzione e adotta la risoluzione 66/284, presentata dalla Delegazione del Marocco e approvata all'unanimità, proclamando il 2014 Anno Internazionale della Cristallografia (IYCr2014)

(Fig. 1)<sup>1</sup>. Tale celebrazione avviene in occasione del centenario delle prime determinazioni strutturali ottenute impiegando la tecnica della diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli che valsero il Premio Nobel per la Fisica a Max Von Laue nel 1914 e a padre e figlio W. Henry Bragg e W. Lawrence Bragg nel 1915, quest'ultimo tutt'ora il più giovane scienziato ad essere stato insignito di tale prestigioso riconoscimento. Con la propria risoluzione, l'ONU sottolinea come l'insegnamento della cristallografia e delle sue applicazioni sia fondamentale per affrontare sfide contro malattie, problemi ambientali, contaminazione di suoli e piante, nonché per sviluppare nuovi materiali e tecnologie che migliorano la qualità della nostra vita. Affida a UNESCO e alla International Union of Crystallography (IUCr) il coordinamento di tutte le attività legate a IYCr2014 e invita l'IUCr a promuovere e divulgare tale disciplina in ogni parte del mondo attraverso la propria rete di Associazioni Regionali e Nazionali, di cui fa parte anche l'AIC, Associazione Italiana di Cristallografia.

Fig. 1 - Il logo dell'Anno Internazionale della Cristallografia include l'esplicito riferimento a UNESCO e IUCr, partner per il coordinamento delle attività<sup>1</sup>



### Attività e eventi internazionali

L'IUCr, in collaborazione con UNESCO, sta implementando una serie di iniziative indirizzate soprattutto ai giovani e volte a promuovere e divulgare la cristallografia e a offrire la possibilità a studenti di ogni parte del mondo di ricevere un adeguato insegnamento della disciplina e di svolgere attività di ricerca in questo settore. Grande attenzione è dedicata dunque ai Paesi emergenti, particolarmente in Africa, America Latina e Sud-Est Asiatico. I progetti di maggiore rilievo in questo senso sono l'IUCr-UNESCO OpenLab (in partnership con diverse aziende che sviluppano strumentazione cristallografica) e i Summit Meetings. L'OpenLab rappresenta un network di laboratori di cristallografia, alcuni di nuova installazione o addirittura itineranti, altri preesistenti, che ospiteranno studenti provenienti dalla nazione ospitante e dalle nazioni limitrofe per workshops e scuole, dove docenti locali saranno affiancati da cristallografi provenienti da laboratori di forte tradizione cristallografica. I Summit Meetings porteranno cristallografi e rappresentanti delle istituzioni scientifiche e governative di diversi stati attorno allo stesso tavolo per poter discutere di possibili implementazioni di attività didattiche e di ricerca e cooperazione. Le sedi previste per tali Summit Meetings sono Karachi (Pakistan) per l'Asia (evento organizzato congiuntamente dalle Accademie delle Scienze di Pakistan, India e Cina), Campinas (Brasile) per l'America Latina e Bloemfontein (Sud Africa) per i Paesi africani anglofoni e francofoni e per i Paesi arabi.

A questi progetti se ne affiancano molti altri, fra cui una competizione di crescita cristallina che impegnerà giovani studenti delle scuole secondarie di tutte le parti del mondo. I ragazzi saranno invitati a svolgere un vero e proprio esperimento scientifico che, oltre a divertire, fornirà spunti per comprendere il ruolo fondamentale dei processi di cristallizzazione in diversi settori, ad esempio nel campo della progettazione di nuovi farmaci o dello sviluppo di nuovi materiali.





L'implementazione di tali attività non può dunque prescindere dal trasferimento della conoscenza e delle tecnologie dai Paesi con maggiore esperienza nel settore della cristallografia e della chimica strutturale in generale verso i nuovi Paesi emergenti. In questo senso ci si aspetta un serio coinvolgimento anche della comunità italiana che ha sempre avuto grandi eccellenze in questo campo.

## Attività in Italia

L'Associazione Italiana di Cristallografia, in coordinamento con il Gruppo Interdivisionale di Chimica Strutturale della SCI, con la Società Italiana di Mineralogia e Petrologia e con la Società Italiana di Luce di Sincrotrone, organizzerà durante il 2014 numerosi eventi per celebrare l'importanza della cristallografia sia in campo educativo, sia in campo culturale, sia in campo tecnologico applicativo. Tra le iniziative didattiche e divulgative più rilevanti a livello nazionale si segnalano la realizzazione di un libro in italiano dedicato ai docenti e agli studenti delle scuole superiori, che sarà scaricabile in formato elettronico direttamente da web, e la valorizzazione dell'intreccio fra cristallografia, ambiente e arte mediante la compilazione di una lista di un centinaio di luoghi importanti per la storia della cristallografia italiana, di luoghi dove i cristalli affiorano in miniere e giacimenti, o semplicemente luoghi dove la creatività umana ha usato la simmetria per creare opere d'arte. Ha preso inoltre già il via a Padova la mostra CRISTALLI!, che verrà riproposta e declinata in tante varianti in altre sedi in tutta Italia. Sono anche già in programma numerosi eventi locali destinati alle scuole e al pubblico generale, oltre a workshops specialistici dedicati ad aspetti accademici e al trasferimento tecnologico; la lista degli eventi italiani è in continua crescita e tutte le attività proposte sono raccolte e aggiornate nel sito dedicato a IYCr2014 in Italia<sup>2</sup>.

## Cristallografia e scuola

La cristallografia offre innumerevoli spunti per stimolare i giovani di varie età e a diversi livelli di apprendimento invogliandoli ad interrogarsi sulla natura intima dei materiali, e aiutandoli ad acquisire la visione atomica dei fenomeni chimico-fisici propria della scienza contemporanea. In un primo ambito descrittivo il formalismo della cristallografia permette di visualizzare la natura in termini di simmetria; il linguaggio della simmetria,



sviluppato e utilizzato in modo universale dai cristallografi per descrivere la struttura della materia a livello atomico, può essere introdotto e declinato a diversi livelli anche utilizzando esempi tratti dal mondo naturale botanico, minerale, biominerale, animale, e dal mondo dell'arte. Esistono diversi testi e lavori che descrivono l'uso della simmetria nell'arte e nella decorazione con l'ausilio del formalismo proprio della cristallografia. L'Associazione Italiana di Cristallografia in questo ambito sta approntando una lista di luoghi e opere d'arte italiani dove la simmetria è funzionale alla creazione artistica<sup>2</sup>.

In un ambito più rivolto alla scoperta della natura dei materiali la cristallografia costituisce un potentissimo mezzo per spiegare le caratteristiche della materia, permettendo di afferrare visivamente le relazioni tra struttura e proprietà. Le risorse iconografiche sono innumerevoli e possono costituire un primo accattivante approccio per presentare la

visione molecolare-atomistica dei materiali. La International Union of Crystallography (IUCr) *in primis* ha avviato un'importante iniziativa di raccolta e indicizzazione di materiale didattico di ogni tipo per aiutare i docenti a recuperare spunti che abbiano un rigore scientifico validato e garantito dalla comunità scientifica cristallografica<sup>3</sup>. Parallelamente l'AIC sta costituendo una raccolta di materiale in italiano, che verrà reso disponibile sul sito dedicato all'anno internazionale della cristallografia in Italia<sup>2</sup>. In ambito ancora più approfondito, la cristallografia è lo strumento di base per comprendere efficacemente la chimica, la biochimica, la fisica, le scienze della terra, negli aspetti più moderni legati alle correlazioni tra struttura e proprietà.

Le risorse online sono innumerevoli: in ambito biochimico l'accesso libero alla Protein Data Bank<sup>4</sup> offre la possibilità di visualizzare e analizzare la struttura di tutte le proteine note; in ambito chimico il Cambridge Crystallographic



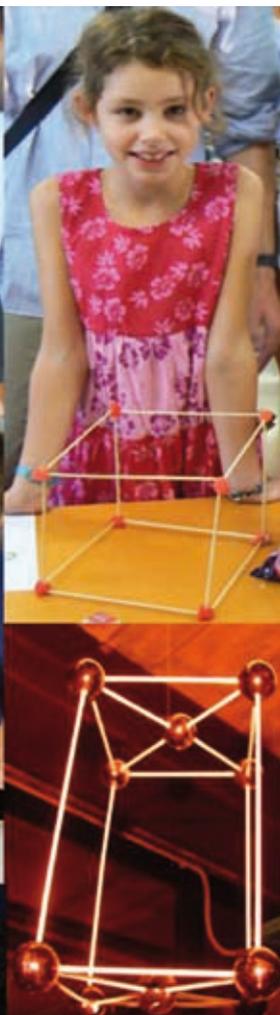


Fig. 2 - Attività didattiche di introduzione alla cristallografia per bambini organizzate durante *La Notte dei Ricercatori*, 27 settembre 2013, al Dipartimento di Chimica dell'Università di Parma<sup>7</sup>



Data Center permette di accedere a un gran numero di strutture di composti con valenza didattica e ad esercitazioni<sup>5</sup>. La descrizione strutturale dei minerali è fondamentale per la comprensione della genesi e delle proprietà delle rocce e diverse sono le banche dati che consentono una rapida ed intuitiva visualizzazione delle loro strutture<sup>6</sup>.

L'approccio visivo e formale alla descrizione cristallografica dei materiali può essere agevolmente abbinato ad attività sperimentali di crescita di cristalli nei laboratori scolastici, con materiali facilmente reperibili (Fig. 2)<sup>7</sup>.

Per permettere ai docenti delle scuole italiane di introdurre moderni contenuti di cristallografia nelle lezioni di scienze, l'AIC ha promosso la realizzazione di un libro totalmente in italiano che verrà messo a disposizione gratuitamente a docenti e studenti interessati. Il libro contiene introduzione storica, spiegazione delle principali basi teoriche, delle tecniche sperimentali, e riporta ricette per crescere

cristalli già sperimentate e validate dagli autori. L'AIC inoltre ha costituito un sito dedicato all'anno internazionale della cristallografia<sup>2</sup> dove saranno reperibili materiale di supporto multimediale alle lezioni, e una lista di contatti presso sedi universitarie e laboratori CNR per visitare le strutture di ricerca o richiedere lezioni in aula da parte di esperti.

### Cristallografia e ricerca industriale

La cristallografia è uno strumento insostituibile nella ricerca e sviluppo di nuovi prodotti in una moltitudine di campi industriali, quali farmaceutica, agrochimica, alimentare, imballaggi, elettronica, materiali ceramici, cementi, metallurgia, cosmetica, biomedicale. La cristallografia permette infatti un approccio completo alla razionalizzazione delle proprietà di un prodotto, dalla caratterizzazione degli aspetti molecolari alla definizione delle caratteristiche univoche di un materiale, utili anche a livello regolatorio o della proprietà intellettuale. L'utilizzo delle tecniche diffrattometriche in campo farmaceutico e agrochimico è un esempio della vastità di informazioni e strumenti che la cristallografia mette a disposizione dell'industria, permettendo di determinare la struttura molecolare tridimensionale di new chemical entities, di studiare la struttura tridimensionale delle macromolecole biologiche target dell'azione del farmaco, e di visualizzare le interazioni che si instaurano tra farmaco e recettore nei sistemi biologici. La diffrazione dei raggi X inoltre accompagna la progettazione di un nuovo farmaco fino allo scaffale delle farmacie, in quanto permette anche la completa caratterizzazione della modalità con cui le molecole di un active pharmaceutical ingredient (API) si associano nella forma cristallina presente nelle compresse.

Questo aspetto è cruciale nella definizione dei parametri che permettono a un API di essere biodisponibile e stabile nel tempo. La determinazione del profilo di diffrazione della forma solida di un prodotto farmaceutico, agrochimico, cosmetico permette inoltre di garantire a livello regolatorio la riproducibilità di una formulazione e di proteggerne la proprietà intellettuale. Lo studio dei processi di biomineralizzazione, che si avvale massicciamente della cristallografia e delle tecniche diffrattometriche, è un altro esempio di come la ricerca di base possa portare allo sviluppo di nuovi materiali biocompatibili per applicazioni biomediche.

In campo più legato alle applicazioni industriali nel campo dei nuovi materiali, le tecniche diffrattometriche consentono di individuare una sorta di impronta digitale di un materiale solido, correlabile con le proprietà strutturali, microstrutturali, e di quantificarne la composizione in termini di fasi cristalline.

Le aziende che operano nella produzione di cementi e materiali ceramici fanno largo uso della diffrazione di raggi X da polveri poiché il comportamento chimico-fisico di questi materiali è razionalizzabile in base alle loro proprietà microstrutturali e alla loro composizione mineralogica, mentre nel settore metallurgico la diffrazione di raggi X permette di controllare la qualità e le proprietà microstrutturali dei prodotti. L'industria dell'elettronica ha necessità di operare con materiali cristallini di elevatissima purezza e di controllare perfettamente l'assenza di difetti reticolari; la cristallografia consente di individuare e mettere a punto processi per crescere cristalli di qualità tale da ottimizzare materiali adeguati allo sviluppo di devices sempre più avanzati.

Le attività programmate per celebrare il 2014 potrebbero diventare una piattaforma di incontro tra industria ed accademia, attraverso la quale la ricerca cristallografica italiana, con le sue eccellenze riconosciute a livello internazionale, mette a disposizione risorse intellettuali per un rilancio dell'innovazione tecnologica.

### BIBLIOGRAFIA

<sup>1</sup>[www.iycr2014.org](http://www.iycr2014.org)

<sup>2</sup>[www.iycr2014.it](http://www.iycr2014.it)

<sup>3</sup>[www.iucr.org/education](http://www.iucr.org/education)

<sup>4</sup>[www.rcsb.org/pdb/home/home.do](http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do)

<sup>5</sup>[http://webcsd.ccdc.cam.ac.uk/teaching\\_database\\_demo.php](http://webcsd.ccdc.cam.ac.uk/teaching_database_demo.php)

<sup>6</sup><http://webmineral.com>

<sup>7</sup>[www.iycr2014.org/home/news/can-you-eat-a-crystal](http://www.iycr2014.org/home/news/can-you-eat-a-crystal)

ALESSIA BACCHI  
COORDINATRICE  
DELLE ATTIVITÀ PER IYCR2014 IN ITALIA  
UNIVERSITÀ DI PARMA

MICHELE ZEMA  
PROJECT MANAGER DELL'IYCR2014  
PRESSO L'INTERNATIONAL UNION  
OF CRYSTALLOGRAPHY (IUCR)  
UNIVERSITÀ DI PAVIA

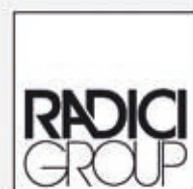
MICHELE.ZEMA@UNIPV.IT



# RADICIGROUP, DENTRO IL TUO MONDO



RadiciGroup e la Chimica



[www.radicigroup.com](http://www.radicigroup.com)

## IMPIANTO WEDECO

PER LA RIDUZIONE DEI MICROINQUINANTI

I normali processi depurativi non riescono ad abbattere dalle acque i cosiddetti micronquinanti, sostanze come ormoni, prodotti farmaceutici, cosmetici, pesticidi, materiali di base industriali e sostanze finali come i comuni ritardanti di fiamma e le vernici. L'ozono permette il trattamento di questi prodotti organici che i comuni impianti di depurazione non riescono a rimuovere.

**Nell'impianto di Bad Sassendorf (Nord-Reno Westfalia), Wedeco ha fornito un sistema di finissaggio delle acque di scarico in grado di risolvere il problema dei micronquinanti.**

Il trattamento con ozono Wedeco, posto dopo il chiarificatore e prima del bacino di decantazione, è progettato per trattare un portata max di 648 m<sup>3</sup>/h [portata di progetto di 300 m<sup>3</sup>/h, con un dosaggio di 15 g di O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, che richiede una produzione di ozono di 4,6 kg/h]. Il generatore Wedeco della serie SMO è installato in un container per cui sono minime le opere civili supplementari in calcestruzzo. Il contatto del gas ozonizzato con il liquido da trattare viene realizzato per gorgogliamento con appositi diffusori.

Questo schema è da decenni utilizzato in acqua potabile e può essere usato, se combinato con un efficace pre-trattamento, nella linea acque reflue. Il volume del serbatoio di contatto è di 63 m<sup>3</sup>, con due linee in parallelo (tempo di ritenzione di 13 minuti). Completa il sistema un distruttore di ozono residuo e una serie di dispositivi di misurazione e rilevazione dell'ozono.



Foto in alto / Un quadro di controllo permette di controllare tutto il processo e regolarne i parametri.

Foto in basso / Il container con l'impianto Wedeco è completamente preallistato con il generatore di ozono ed il sistema di distribuzione del gas, soluzione che semplifica e velocizza la realizzazione dell'impianto.



## BRAMMER ANNUNCIA IL RINNOVO DEL CONTRATTO MULTINAZIONALE CON HENKEL

*LEADER MONDIALE IN DETERGENZA, COSMETICA E TECNOLOGIE ADESIVE*

**Brammer, leader europeo nella distribuzione di prodotti e servizi di MRO (manutenzione, riparazione e revisione), è lieta di annunciare il rinnovo del contratto con Henkel, azienda multinazionale leader nel settore chimico.** Dal 2007 Brammer ha sempre risposto alle esigenze di manutenzione, riparazione e revisione meccaniche di Henkel, e il rinnovo di questa partnership è in gran parte merito dell'ottimo servizio fornito da Brammer e dei notevoli risparmi raggiunti grazie all'esecuzione dei programmi di consolidamento dei fornitori in Germania, Italia e Spagna.

Henkel, la cui sede centrale è a Dusseldorf in Germania, è una delle aziende tedesche di maggior successo nel mercato globale. Henkel opera su base globale in tre comparti all'interno dei settori chimico e dei beni di largo consumo non durevoli, producendo prodotti detergenti e per la cura della casa, prodotti cosmetici e da toeletta, e tecnologie adesive.

La partnership di lungo corso tra le due società ha avuto inizio nel 2007, quando Brammer ha assistito Henkel nella razionalizzazione del suo database fornitori.

Il successo ottenuto con questo progetto ha portato alla firma nel 2009 di un contratto triennale - ora prolungato fino al 2016 - con il quale Brammer garantisce ad Henkel notevoli risparmi sui costi operativi in tutta Europa.

Wolfgang Rupp-Goldgruber, Key Account Manager europeo di Brammer ha commentato: "Brammer si è assicurata il rinnovo di questo importante contratto grazie agli eccellenti risultati raggiunti in termini di risparmi operativi, sempre migliori anno dopo anno, e grazie al supporto tecnico e all'aiuto forniti ad Henkel per consolidare la sua base di fornitori che era molto frammentata."

Oltre a continuare a soddisfare le esigenze di MRO meccaniche di Henkel, Brammer ora inizierà ad applicare questo metodo, ormai consolidato, in un numero molto maggiore di sedi Henkel.

Rupp-Goldgruber ha aggiunto: "Ora ci concentreremo su Austria, Francia, Regno Unito e Irlanda - dove i programmi partiranno a cavallo tra il quarto trimestre 2013 e il primo trimestre 2014".

Brammer è il principale fornitore europeo di prodotti industriali MRO di qualità e opera in 350 sedi in 17 paesi europei. La sua conoscenza approfondita dei vari settori industriali, delle necessità legate ai prodotti MRO, e delle sfide che i suoi clienti devono affrontare ogni giorno, hanno permesso a Brammer di generare risparmi per un totale di 60 milioni di Euro nel 2012.

Entusiasta per il rinnovo del contratto, Ralf Hellwig, Key Account Director di Brammer, ha commentato: "Questo rinnovo sottolinea sia la soddisfazione di Henkel per il lavoro svolto e per i risultati ottenuti da Brammer, sia il nostro continuo impegno nell'aiutare Henkel a ridurre i costi di acquisto, i costi di gestione e a raggiungere la migliore efficienza di produzione in tutti i loro stabilimenti europei."





## MWH REALIZZA IMPIANTO DI BIO-ENERGIA DA 48 MILIONI DI STERLINE A BIRMINGHAM

TRA I FINANZIATORI ANCHE LA GREEN INVESTMENT BANK

**Milano, 5 febbraio 2014** - MWH Global, azienda multidisciplinare che fornisce consulenza e servizi di ingegneria nei settori dell'acqua, dell'energia, dell'ambiente e delle infrastrutture - è stata selezionata dalla Birmingham Bio-Power Ltd per la progettazione, costruzione e gestione di un nuovo impianto di gassificazione a biomassa da 10,3MW nei pressi di Birmingham. I lavori cominceranno subito e termineranno all'inizio del 2016.

L'impianto, del valore di 47,7 milioni di sterline, è il primo nel suo genere ad essere costruito nel Regno Unito. Sarà approvvigionato da circa 67.000 tonnellate di biomassa da legno, assicurata da un contratto a lungo termine con un fornitore locale. Si prevede che possa generare sufficiente energia elettrica da fonte rinnovabile per alimentare più di 17.000 abitazioni, creando un centinaio di posti di lavoro durante la costruzione dell'impianto e 19 posti di lavoro a tempo pieno per la sua gestione.

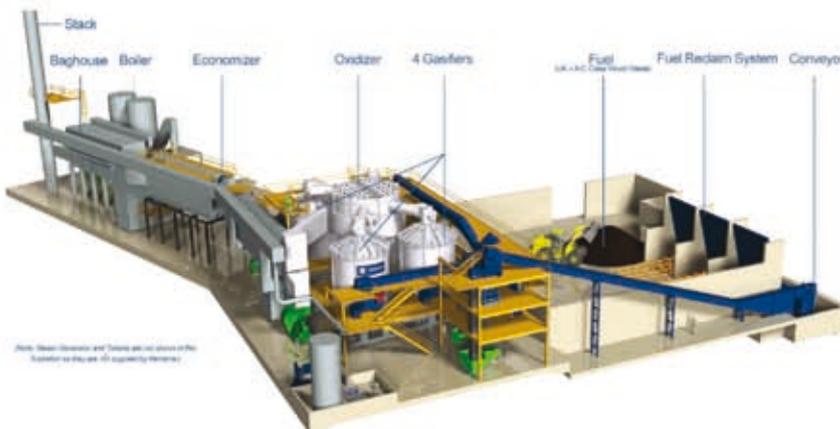
Durante i suoi 20 anni di vita, si prevede che l'impianto possa permettere di ridurre l'emissione di gas serra di circa 2,1 milioni di tonnellate e riutilizzare a fini energetici 1,3 milioni di tonnellate di biomassa da legno, che sarebbe altrimenti destinata in discarica.

L'energia è prodotta attraverso un processo di gassificazione della biomassa da legno. Il "singas" prodotto dalla gassificazione del legno viene bruciato in una caldaia per la produzione di vapore che viene poi alimentato da una turbina a vapore per la generazione di elettricità da immettere nella rete nazionale. La tecnologia di gassificazione è fornita dalla società canadese Nexterra Systems.

MWH è responsabile della progettazione e costruzione dell'impianto attraverso un contratto di tipo EPC (Engineer, procure, construct). MWH si occuperà anche della fase di messa in esercizio della centrale e della sua gestione tramite un contratto di Operations and maintenance di cinque anni.

Il consorzio che finanzia l'impianto, comprende la Green Investment Bank, Gravis Capital Partners, Balfour Beatty plc, Eternity Capital Management, Foresight Group's UK Waste Resources e Energy Investments (UKWREI).

### BIRMINGHAM BIO POWER LTD., Tyseley UK Renewable Energy Power Plant to Produce 10 MW of Electricity



## MWH PARTECIPA AL SICON 2014 CON UN INTERVENTO DEDICATO ALLA RIQUALIFICAZIONE DI UN EX POLO CHIMICO IN OLANDA

**Milano, 13 febbraio 2014** - MWH - azienda multidisciplinare che fornisce consulenza e servizi di ingegneria nei settori dell'acqua, dell'energia, dell'ambiente e delle infrastrutture - ha partecipato alla quinta edizione di SiCon, workshop internazionale dedicato al risanamento e alla messa in sicurezza di siti contaminati a scala industriale, tenutosi dal 6 all'8 febbraio 2014 presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Brescia.

In particolare, venerdì 7 febbraio, Donato Lucadamo, geologo ed esperto nel settore delle bonifiche ambientali, ha tenuto il suo intervento dal titolo "RIQUALIFICAZIONE DI UN EX POLO CHIMICO IN OLANDA: ARCHEOLOGIA INDUSTRIALE E PIANO RESIDENZIALE", nell'ambito della sessione dedicata alla messa in sicurezza e bonifica di acquiferi contaminati. Il progetto presentato da MWH descrive i lavori di bonifica e riqualificazione che hanno interessato un ex sito industriale in Olanda appartenente, in origine, alla società ENKA (fabbrica olandese della seta posseduta sino al 2006 da AKZO) e ubicato a Ede, a circa 40 km a est-sud-est di Utrecht e circa 60 km a sud-est di Amsterdam, in prossimità del parco nazionale Veluwe. Successivamente alla chiusura dello stabilimento, a partire dalla metà degli anni 2000, sono intervenute le attività di bonifica. Attualmente, è ancora in corso un ambizioso progetto di riqualificazione di tutta l'area che prevede un investimento totale di circa € 400.000.000, il cui risultato finale sarà:

- la costruzione di circa 1.300 case private,
- la realizzazione di circa 34.000 m<sup>2</sup> di locali commerciali e servizi,
- la conservazione di circa 13.000 m<sup>2</sup> di edifici originari.

Particolare attenzione, poi, è stata posta anche all'integrazione tra progetto di risviluppo e ambiente naturale (ricolonizzazione dell'area e presenza del parco Veluwe).

Il progetto di risviluppo prevede la costruzione di diversi "quartieri", ognuno con le proprie tipologie di abitazioni e nel rispetto dell'archeologia industriale del sito, e la realizzazione di un'area a verde nella parte orientale dell'area.

## ISI PLAST ISOLA ECOLOGICA

LA NUOVA ACQUISIZIONE ESTENDE LA GAMMA DI SOLUZIONI DI EMERSON PROCESS MANAGEMENT PER LA GESTIONE DEI SERBATOI NELLE APPLICAZIONI OIL & GAS, PETROLCHIMICHE E CHIMICHE

ISI PLAST Spa, azienda italiana leader nella produzione di contenitori in plastica per il settore industriale, vanta tra i suoi prodotti una linea completamente dedicata all'ecologia ed alla raccolta differenziata. Questa gamma "green oriented" è nata in quanto l'azienda ha sempre avuto grande rispetto per la natura, ed un occhio di riguardo per la salvaguardia dell'ambiente.

Isola Ecologica, cavallo di battaglia della Linea dedicata all'ecologica di ISI Plast, è un kit composto da quattro contenitori da 63 lt per la raccolta differenziata di plastica, carta, vetro e lattine, rifiuti solidi urbani. Tutti i contenitori sono di differenti colori, che richiamano i colori riconosciuti internazionalmente per la classificazione dei materiali per la raccolta differenziata, e sono dotati di relative etichette con immagini distintive. Isola Ecologica è comprensiva dei relativi coperchi salva aroma, indispensabili per garantire una pratica maneggevolezza nell'apertura, affiancata alla garanzia salva freschezza dell'ambiente circostante.



## ISI PLAST LA SERIE SC PER SMALTI ALL'ACQUA

ISI Plast Spa, azienda italiana leader nella produzione di contenitori in plastica per il settore industriale alimentare ed eco-sanitario, ha studiato e realizzato la Serie SC, una linea di barattoli particolarmente indicata per contenere smalti all'acqua e prodotti affini.

La Serie SC è una gamma completa composta da 6 formati che si contraddistinguono per dimensione e capacità. L'intera gamma è stata concepita con una forma cilindrica a bocca larga, per uno svuotamento totale più pratico e rapido. Il contenitore SC3300 (lt. 3,6) è il formato più grande della serie e, per le proprie dimensioni, è stato ideato completo di manico in plastica. I restanti cinque formati invece non possiedono il manico e nello specifico sono denominati: SC2500 (lt. 2,83), SC2300 (lt. 2,35), SC1400 (lt. 1,4), SC1100 (lt. 1,1), SC650 (lt. 0,58). Robustezza e praticità sono i termini che contraddistinguono questa linea di contenitori: lo spessore delle pareti ed il materiale impiegato li rendono particolarmente resistenti agli urti; inoltre la forma cilindrica stretta e alta ne facilita la movimentazione sia manuale che con macchinari di riempimento. Il coperchio è disponibile in duplice versione: con sigillo di garanzia o semplice a pressione. I contenitori della serie SC sono impilabili e pertanto possono essere disposti sugli scaffali in modo semplice e con un risultato molto accattivante. Per la loro particolare forma e struttura i barattoli della Serie SC risultano ottimi per l'utilizzo con sistemi tintometrici. Possono inoltre essere personalizzati attraverso l'applicazione di etichette adesive oppure con stampa offset, sleeve o etichette IML.





## HEAT & POWER COLLABORA ALLO SVILUPPO DELL' AVANZATISSIMO POLO ECOLOGICO INTEGRATO DI ACEA PINEROLESE

*L'INTERVENTO DELL'AZIENDA TORTONESE IN UNO DEI PIÙ INNOVATIVI IMPIANTI DI VALORIZZAZIONE DEI RIFIUTI URBANI IN EUROPA*

**Tortona, 10 febbraio 2014.** Un Polo con una superficie di oltre 120.000 metri quadri dove viene valorizzata la frazione organica dei rifiuti solidi urbani, attraverso un innovativo sistema, che integra quattro realtà impiantistiche. La linea di trattamento degli scarti organici riceve attualmente i rifiuti di 174 Comuni della Provincia di Torino, tra cui spicca lo stesso capoluogo.

È questo il Polo Ecologico Integrato, il fiore all'occhiello di ACEA Pinerolese Industriale, una delle multiutility italiane con la storia più lunga, alla cui realizzazione ha collaborato Heat & Power, l'azienda leader nel campo dei servizi energetici erogati in modalità E.S.Co., ossia senza investimento di capitale da parte del cliente. Heat & Power ha realizzato e gestisce in modalità E.S.Co. alcune componenti fondamentali del Polo Ecologico Integrato.

Un sistema di trattamento che parte dai rifiuti organici differenziati nelle case, nei ristoranti, nelle mense e nei mercati. Dopo una fase di trattamento, con un procedimento sviluppato e messo a punto da Acea Pinerolese, la FORSU viene inviata in due digestori termofili. Il digestato viene poi inviato al limitrofo impianto di compostaggio, mentre il biogas viene depositato all'interno di un gasometro, al quale è convogliato anche il gas proveniente dall'impianto di trattamento delle acque reflue e della discarica. Quest'ultimo impianto, che riceve i rifiuti solidi indifferenziati dei 47 Comuni del Bacino Pinerolese, si trova a circa tre chilometri dal Polo ed è collegato al sito tramite un biogasdoto, realizzato da Heat & Power.

Heat & Power gestisce il gas dall'uscita del gasometro, dove viene prelevato con delle soffianti, sottoposto a vari trattamenti di depurazione e deumidificazione e inviato a tre unità di cogenerazione per un totale di 3 MW elettrici per la produzione di energia elettrica e termica. Le tre unità sono controllate da un sistema elettronico che permette di gestirle in modo bilanciato come un unico impianto.

Parte dell'energia elettrica viene utilizzata da ACEA, mentre il resto, circa metà del

totale, viene immesso in rete. L'energia termica serve invece in parte per mantenere i digestori della FORSU alla temperatura necessaria al funzionamento ottimale, e il rimanente va ad alimentare un impianto di teleriscaldamento che serve utenze nel territorio comunale di Pinerolo. L'impianto matura sia certificati verdi per la produzione di energia elettrica da fonte rinnovabile, che certificati bianchi per il recupero termico e rappresenta una sintesi delle migliori tecnologie per il recupero energetico dai rifiuti.

“La nostra leadership nel settore del trattamento della FORSU – commenta l'ing. Marco Avondetto, Direttore della Divisione Ambiente di Acea Pinerolese – è confermata non solo dai tanti riconoscimenti a livello internazionale, ma anche dai risultati ottenuti sul campo. Negli ultimi dieci anni abbiamo maturato un'approfondita esperienza, che abbiamo già iniziato ad esportare, proponendo il nostro know-how al mondo pubblico e privato.

Le tecnologie che abbiamo sviluppato in proprio e con gli interventi di Heat&Power collocano la nostra azienda sul fronte più avanzato della valorizzazione della FORSU e ci consente di restituire al territorio energia elettrica, termica e compost di qualità certificata, con le evidenti positive ricadute per la collettività. Il tutto in un quadro integrato di sostenibilità che viene preso a modello in tutta Europa”.

## HEAT & POWER E INTERESCO CONIUGANO EFFICIENZA ENERGETICA E FLESSIBILITÀ NELLO STABILIMENTO MICHELIN DI ALESSANDRIA

*CON L'INSTALLAZIONE DI UN COGENERATORE A TURBINA INTEGRATO DA DUE CALDAIE DI ULTIMA GENERAZIONE, UNITO AD UNA RETE INTELLIGENTE DI DISTRIBUZIONE DEL VAPORE E DELL'ACQUE SURRISCALDATE, LO STABILIMENTO MICHELIN, UNO DEI MAGGIORI DI QUESTO TIPO IN EUROPA, EFFETTUA IMPORTANTI RISPARMI SULLA BOLLETTA ENERGETICA MANTENENDO LA SICUREZZA DELLA PRODUZIONE ANCHE NEI MOMENTI DI PICCO*

**Tortona, 4 dicembre 2013.** Efficienza energetica e flessibilità dei cicli produttivi coniugati con l'assoluta garanzia dei livelli di produzione anche nei momenti di picco: questa difficile equazione è stata risolta dal lavoro integrato di Heat & Power ed Interesco, aziende del Gruppo H&P di Tortona con l'utilizzo delle più avanzate tecniche di cogenerazione unite al recupero e distribuzione dell'energia termica. Beneficiario è lo stabilimento Michelin di Alessandria, dedicato alla produzione di pneumatici per autocarri.

Il Gruppo H&P è tra i maggiori in Italia che si occupa della fornitura di servizi energetici in modalità E.S.Co e comprende una serie di aziende specializzate per tecnologia, le più importanti delle quali sono Heat & Power e Interesco, rispettivamente con competenza sulla cogenerazione e sul recupero e utilizzo dell'energia termica di risulta derivante dal funzionamento di impianti industriali.

Dalla collaborazione integrata delle due competenze è nata la riqualificazione energetica dell'impianto Michelin di Alessandria. L'azienda aveva la necessità di migliorare l'efficienza energetica e contemporaneamente di rendere flessibile la produzione, che opera con vapore in pressione. In uno stabilimento tradizionale di pneumatici, il vapore viene generato da grandi caldaie a fiamma diretta che lavorano in continuo e con bassa modularità. Essendo passati da un'operatività continua con stoccaggio in magazzino ad una flessibile just-in-time con produzione e consegna immediata del prodotto, il vapore in eccesso nei momenti di produzione più ridotta rischia di essere sfiatato, producendo disefficienze.

Heat & Power è quindi intervenuta sull'impianto Michelin installando un cogeneratore a turbina a gas da 4,8 MWe, che produce energia elettrica assorbita dalle utenze interne della fabbrica.

I fumi di scarico a 500 gradi vengono incanalati in una serie di scambiatori e convertitori progettati ed installati da Interesco, che usando l'energia termica residua contenuta nei fumi generano vapore a 20 bar, acqua surriscaldata e semplice acqua calda. Questi diversi veicoli di trasporto di energia termica vengono usati per diversi scopi. Una parte garantisce nella stagione invernale il funzionamento del sistema di anti-icing dell'aria in entrata nella turbina, garantendo stabilità operativa. Un'altra alimenta il circuito di riscaldamento e, tramite un assorbitore, di raffreddamento degli ambienti. La parte più importante, sotto forma di vapore in pressione, va ad alimentare le presse di formatura e vulcanizzazione degli pneumatici. In questo specifico utilizzo, il cogeneratore fornisce il carico base, mentre i picchi sono gestiti da due caldaie ad alta efficienza e rapida entrata in funzione per la generazione di vapore. Le caldaie utilizzano il sistema G-ECO, brevettato da Interesco, che ne migliora significativamente l'efficienza.

Il vapore viene distribuito alle utenze tramite una rete intelligente controllata da PLC che in tempo

reale garantisce l'alimentazione ottimale alle utenze critiche (le presse) anche in presenza di picchi di richiesta o di cali di disponibilità, modulando l'allocazione dell'energia termica in modo continuo. In questo modo viene garantita la sicurezza della produzione senza rinunciare alla flessibilità e all'efficienza energetica. "Siamo molto soddisfatti dell'intervento di Heat & Power e Interesco - dichiara l'ing Mauro Sponza, Direttore dello stabilimento Michelin di Alessandria. La combinazione della cogenerazione con il recupero, utilizzo e distribuzione dell'energia termica è perfettamente integrato nel nostro ciclo produttivo e ci consente risparmi importanti sulla bolletta energetica migliorando la sicurezza della disponibilità di energia."



## L'EFFICIENZA ENERGETICA NELL'INDUSTRIA AGROALIMENTARE PROTAGONISTA AL CONVEGNO **ASSOESCO** A BIOENERGY

*L'ENERGIA INCIDE PESANTEMENTE SUI COSTI PRODUTTIVI DEL SETTORE AGROALIMENTARE. AL CONVEGNO DI CREMONA SARANNO PRESENTATI QUATTRO CASI EMBLEMATICI DI EFFICIENZA ENERGETICA NEL SETTORE CHE RAPPRESENTANO UNO SPACCATO DI QUELLO CHE LE ESCO, LAVORANDO CON LE AZIENDE E CON I FORNITORI DI TECNOLOGIA, SONO IN GRADO DI PROPORRE IN TERMINI DI RIDUZIONE DEI CONSUMI ENERGETICI*

**Cremona, 4 marzo 2014.** Si va dalla cogenerazione applicata alla produzione di pasta, dove il calore cogenerato viene impiegato nel processo produttivo, per alimentare le unità di essiccazione, all'efficientamento dell'impianto di produzione e distribuzione di aria compressa, a quello del ciclo frigorifero di uno stabilimento, da cui può essere recuperato il calore smaltito dal processo di raffreddamento. Sono questi in sintesi i quattro casi d'eccellenza di interventi di efficienza energetica nell'industria agroalimentare presentati dalle aziende che li hanno realizzati nell'ambito del convegno Assoesco in programma il 5 marzo presso Bioenergy alla Fiera di Cremona.

Tutti i casi sono uniti dal filo rosso dell'applicazione della metodologia E.S.Co., che prevede che le Energy Service Company affianchino il cliente anche nella gestione finanziaria del progetto e nell'accesso agli incentivi disponibili.

Elettrogreenpower presenterà l'intervento realizzato sul ciclo frigorifero in uno stabilimento del Gruppo Barilla, dove l'energia termica dispersa dalle unità frigorifere viene recuperata e riutilizzata.

AtlasCopco ha invece realizzato l'efficientamento dell'impianto di produzione e distribuzione di aria compressa sempre nell'ambito di uno stabilimento di Barilla.

SEA Servizi Energia Ambiente S.r.l. presenterà l'utilizzo del calore generato da un cogeneratore per alimentare unità di essiccazione industriale in un'azienda produttrice di concimi. L'essiccazione è un processo produttivo molto comune nell'industria agroalimentare, caratterizzato da un notevole dispendio di energia se realizzato con metodologie tradizionali.

Infine, Heat&Power presenterà la case history di un pastificio, uno dei maggiori produttori di pasta secca in Europa, basato su cogeneratori a turbogas che vedono l'utilizzo dell'energia elettrica per l'azionamento degli impianti (impastatrici), del calore ad alta temperatura per l'essiccazione e di quello a bassa temperatura per il riscaldamento dell'acqua di impasto.

"Siamo molto fiduciosi nel successo dell'iniziativa, commenta, Vittorio Cossarini membro del Comitato Direttivo di AssoEsco. L'industria agroalimentare rappresenta un campo di applicazione estremamente interessante per le tecnologie e le metodologie dell'efficienza energetica. Se alcuni interventi di efficienza, come l'adozione di impianti di cogenerazione o l'installazione di inverter sono ormai conosciuti ed applicati con una certa frequenza, esaminando con attenzione i processi produttivi nell'ambito di un audit energetico approfondito, che è il primo passo di ogni azione di efficientamento, le ESCo riescono a identificare tanti altri ambiti di intervento, talvolta inaspettati e sorprendenti".



Nella foto / Vittorio Cossarini



## GRAVOTECH GROUP

UN NUOVO ARRIVO NELLA GAMMA LASER TECHNIFOR DI GRAVOTECH GROUP

Technifor, leader mondiale della marcatura per la rintracciabilità, estende la sua gamma laser con il nuovo laser verde, il TG400. Questa nuova soluzione di marcatura, con una lunghezza d'onda di 532 nm, permette di marcare materiali che non possono essere marcati con le soluzioni laser classiche (ad infrarosso) quali laser Yag, fibra o CO2.

Grazie a questa soluzione, Technifor è in grado di rispondere alle esigenze di mercati specifici: medicale, elettronica, elettricità, plasturgia... Infatti, permette di marcare materiali come il silicone, i metalli riflettenti (rame, argento, oro...), i circuiti stampati, la ceramica e vari tipi di plastica...

Con un fascio laser eccezionalmente sottile (30 µm), il TG400 offre una qualità di marcatura unica: marcatura molto fine di piccoli caratteri o codici DataMatrix™. La marcatura così superficiale non danneggia il materiale perché non è riscaldato.

Il software che pilota il laser verde TG400, sviluppato da Gravotech Group, permette in modo intuitivo ed efficace di identificare e rintracciare tutti i tipi di produzione. In pochi clic, si può comunicare con vari tipi di database o integrare elementi grafici, loghi e codici (a barre, DataMatrix™, QR).

Con questa nuova soluzione di marcatura del gruppo Gravotech, Technifor, leader incontestato nel mondo della micropercussione, conferma il suo primato anche nelle soluzioni laser.



## UP-POWERING, PER 2G ITALIA NUOVA STRADA PER LO SVILUPPO NEL MERCATO DEL BIOGAS

*L'AUMENTO DELLA POTENZA GENERATRICE INSTALLATA, A INVARIANZA DI COMPONENTE BIOLOGICA, DEGLI IMPIANTI A BIOGAS IN AMBITO AGRICOLO È UNA TENDENZA CHE LA FILIALE DELL'AZIENDA TEDESCA STA VALORIZZANDO AL FINE DELLA SUA CONTINUA ESPANSIONE IN ITALIA. UN RUOLO FONDAMENTALE È RICOPERTO DAI COGENERATORI CON MOTORE OTTIMIZZATO DA 2G DRIVES*

**Vago di Lavagno (VR), 13 gennaio 2014.** Sono ormai molte centinaia gli impianti a biogas di origine agricola operanti in Italia, e come tutti i settori in cui la base installata assume dimensioni significative, essa stessa diventa un ambito potenziale per l'ulteriore espansione del mercato. Lo ha scoperto 2G Italia, consociata del gigante tedesco della cogenerazione, che da qualche tempo sta trovando negli impianti esistenti nuovi acquirenti delle proprie unità. È il fenomeno dell'up-powering (da non confondere con il re-powering, che implica il rifacimento della biologia), che prevede il potenziamento della componente generatrice di energia mantenendo invariata la componente biologica dell'impianto, ossia i digestori. La fattibilità tecnica si ha quando l'impianto di digestione anaerobica è in grado di produrre biogas in quantità esuberante rispetto alle esigenze della o delle unità di generazione installate, una condizione non così rara, ha scoperto 2G, soprattutto per gli impianti che operano sotto regimi di incentivazione che consentono il rafforzamento delle matrici con integratori commerciali e colture dedicate. La convenienza economica dipende invece dal livello di incentivo assegnato alla maggior potenza, e dalla capacità di produzione del cogeneratore che viene aggiunto all'impianto. Da quest'ultimo punto di vista, 2G è in posizione privilegiata perché, grazie all'investimento in ricerca e sviluppo effettuato tramite la divisione specializzata 2G Drives sull'ottimizzazione dei motori endotermici, dispone oggi di una linea di cogeneratori a biogas con rendimenti elettrici fino al 10% per cento maggiori dei corrispondenti modelli concorrenti. Si tratta delle unità delle due gamme FILIUS (di bassa potenza) e AGENITOR (di media potenza). Sono soprattutto quelli della seconda gamma i protagonisti degli

up-powering effettuati da 2G Italia negli ultimi pochi mesi, e di quelli in fase finale di chiusura contratto. Tra gli altri, se ne possono portare ad esempio tre, tipici per contesto esistente:

- Azienda agricola in provincia di Cremona, potenziamento da 500 a 750 kWe, con l'aggiunta di un AGENITOR 306 ai due cogeneratori esistenti basati su motore MAN standard da 250 kWe.
- Azienda agricola in provincia di Cremona, potenziamento da 500 a 950 kWe, con l'aggiunta di un AGENITOR 312 da 450 kWe ai due cogeneratori esistenti basati su motore MAN standard da 250 kWe.
- Azienda agricola in provincia di Modena, potenziamento da 250 a 500 kWe, con l'aggiunta di un AGENITOR 306 al cogeneratore esistente basato su motore MAN standard.

"Tutti gli studi danno il mercato italiano come secondo solo a quello tedesco come potenziale di sviluppo per la cogenerazione in Europa - commenta Pietro Bertelli, CEO di 2G Italia. Fra i fattori che ci favoriscono, non dobbiamo dimenticare il clima mite rispetto agli standard centro-europei, che consente una maggior efficienza nei processi di digestione anaerobica che producono il biogas. L'up-powering ne è una conseguenza, forse inaspettata dai più, ma che intendiamo come azienda valorizzare al massimo per la nostra crescita, sia rivolgendoci ai nostri clienti, che sfiorano le 100 unità, sia alla più ampia base installata del biogas agricolo in genere".

## EMERSON PROCESS MANAGEMENT E RTTECH SOFTWARE: INSIEME PER LO SVILUPPO DI SISTEMI INFORMATIVI DI GESTIONE DELL'ENERGIA

*SISTEMI DI MONITORAGGIO IN TEMPO REALE E STRUMENTI DI ANALISI  
PERMETTERANNO ALLE AZIENDE DI OTTIMIZZARE L'UTILIZZO DELL'ENERGIA*

**Emerson Process Management ha annunciato di aver raggiunto un accordo con l'azienda di software canadese RtTech Software per lo sviluppo di un "Emerson Energy Management Information System", che realizzerà il monitoraggio in tempo reale, l'analisi ed il rilevamento dei consumi eccessivi degli impianti.**

La collaborazione rappresenta un ulteriore passo verso l'ottimizzazione dell'utilizzo dell'energia a livello globale, già noto come Smart Energy Management.

Grazie alla tecnologia RtEMIS di RtTech, l'azienda canadese ed Emerson lavoreranno insieme per implementare soluzioni modellistiche per le apparecchiature che utilizzano energia. Grazie alla combinazione di RtEMIS e dei modelli di processo di Emerson, gli utilizzatori saranno in grado di analizzare e comparare tre dati critici: la quantità di energia che un sistema dovrebbe utilizzare secondo i valori di progetto, l'energia utilizzata nel tempo ed i consumi istantanei.

Peter Zornio, Chief Strategic Officer di Emerson, ha dichiarato: "Dal punto di vista di Emerson, la collaborazione con RtTech Software rappresenta una scelta strategica. La comprovata tecnologia RtEMIS rende disponibili molte funzioni che volevamo implementare nell'Emerson Energy Management Information System, costruito sulla base del sistema di storicizzazione OSIsoft PI, il più diffuso tra i nostri clienti".

Molti sistemi di gestione dell'energia di impianto sono ideati per consuntivare i costi a fine mese. Pochi sistemi sono in grado di monitorare l'energia in tempo reale, confrontare i consumi verso parametri teorici ed analizzare le prestazioni delle unità del sistema, delle aree e dell'intero impianto. Con gli strumenti di reportistica e di visualizzazione dell'Emerson Energy Management Information System sarà possibile incrementare la visibilità dei parametri di monitoraggio dell'energia e fornire strumenti di incremento delle prestazioni agli utenti, dagli operatori al management.

Pablo Asiron, Chief Executive Officer di RtTech, ha affermato: "La vasta gamma di strumenti di misura di Emerson, la piattaforma wireless, le risorse e competenze ingegneristiche e la rete di consulenti globali rendono l'accordo ideale per implementare i nostri sistemi su vasta scala. Siamo lieti ed orgogliosi di poter lavorare con Emerson, le nuove potenzialità di modellizzazione saranno di grande vantaggio all'Emerson Energy Management Information System."

Nel 2013, Deloitte ha inserito RtTech tra le 50 aziende tecnologiche in più rapida ascesa. Emerson prevede il lancio dell'Emerson EMIS nella primavera 2014.

## EMERSON

ACQUISISCE ENARDO.

LA NUOVA ACQUISIZIONE

ESTENDE LA GAMMA DI

SOLUZIONI DI EMERSON

PROCESS MANAGEMENT PER

LA GESTIONE DEI SERBATOI

NELLE APPLICAZIONI OIL & GAS,

PETROLCHIMICHE E CHIMICHE.

Emerson (NYSE: EMR) ha annunciato l'acquisizione di Enardo LLC, azienda leader nelle soluzioni di sicurezza e di controllo ambientale dedicate ai settori Oil & Gas, petrolchimico, raffinazione, acque ed altre industrie.

Nello scorso anno, Enardo ha registrato vendite per circa 65 milioni di dollari US, realizzati grazie ai 140 addetti che operano nella sede di Tulsa, Oklahoma. La gamma di prodotti di sicurezza per serbatoi e terminal include portelli, valvole di sfiato, valvole di rilascio a pressione e a vuoto e scaricatori di fiamma indispensabili nelle applicazioni industriali. In precedenza, l'azienda era una divisione di HMT, società leader nelle applicazioni di sicurezza basata a The Woodlands, Texas.

Steve Sonnenberg, Presidente di Emerson Process Management, ha dichiarato: "Le competenze di Enardo nelle applicazioni di controllo dei vapori nei serbatoi si integrano perfettamente con le nostre tecnologie di regolazione, che includono la linea di prodotti Fisher Regulator. La società ha un'eccellente reputazione in termini di qualità e di soddisfazione dei clienti e ci permette di estendere la nostra gamma di soluzioni nei mercati dell'upstream e del downstream.

Emerson Process Management produce la propria gamma di valvole di sviato, regolatori di pressione e relativi accessori a McKinney (Texas) ed in altri siti in tutto il Mondo. Queste nuove tecnologie permetteranno un migliore controllo della pressione e della portata di gas e liquidi industriali, gas naturale e gas propano.

Randy Page, Presidente della Business Unit Regulators di Emerson Process Management, ha sottolineato: "Enardo è il leader del mercato ed il suo marchio ha un grande valore. Insieme, saremo in grado di rispondere con ancora maggiore efficienza alle esigenze dei nostri clienti che gestiscono terminali e parchi serbatoi in tutto il mondo".





# AVOGADRO COLLOQUIA: FORUM DI DISCUSSIONE SULLE INNOVAZIONI IN CHIMICA



La seconda edizione degli “Avogadro Colloquia”, istituiti dalla SCI nel 2011, si è tenuta a Pisa, presso la Scuola Normale Superiore, il 27 settembre 2013 ed è stata dedicata allo stato ed alle prospettive della modellizzazione computazionale anche in relazione al prossimo programma europeo Horizon2020.

La giornata è stata caratterizzata da quattro conferenze plenarie tenute da noti esperti internazionali del settore (Carlo Adamo, Emily Carter, Michele Parrinello e Maurizio Prato) e da numerosi brevi interventi di giovani ricercatori italiani, che hanno avuto l'opportunità di presentare i loro risultati e di confrontarsi, sia con altri coetanei, che con numerosi esperti italiani e stranieri.

Durante la giornata sono stati anche consegnati i premi Scrocco e Roetti della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale.

La scelta della tematica è collegata alla considerazione che il tradizionale duopolio della ricerca scientifica tra approcci sperimentali (“in vitro”) e teorici si è arricchito negli ultimi anni di un nuovo paradigma, quello delle simulazioni numeriche o esperimenti in silico, che, guardati dapprima con molto scetticismo, si stanno rivelando strumenti insostituibili in moltissimi campi della ricerca chimica.

A conferma di quest'affermazione, il premio Nobel 2013 per la Chimica è stato assegnato a tre pionieri della cosiddetta chimica computazionale: Martin Karplus (Université de Strasbourg e Harvard), Michael Levitt (Stanford University) e Arieh Warshel (University of Southern California). Dalle motivazioni dell'assegnazione del prestigioso premio, si evince come il maggior merito dei tre ricercatori sia stato quello di aver proposto un'idea tanto semplice, quanto fruttuosa: combinare ingegnosamente diversi modelli basati sulla fisica classica, quantistica e dei mezzi continui, al fine di simulare in silico

fenomeni chimici nel contesto di sistemi molecolari complessi.

Molti dei cosiddetti modelli “multi-scala” oggi in uso nei laboratori di ricerca più avanzati derivano direttamente dal lavoro pionieristico di Karplus, Levitt e Warshel ed hanno un raggio di applicazione sempre più esteso, che spazia dalle scienze della vita a quelle che si interessano di nuovi materiali, fino ad abbracciare le più avanzate nanotecnologie. Dal punto di vista metodologico, tra le principali sfide che attendono oggi la chimica computazionale vi è la costruzione di modelli sempre

più flessibili e sofisticati che, da una parte, includano la dinamica molecolare quantistica (trattazione quantistica dei nuclei, oltre che degli elettroni) e, dall'altra, forniscano la possibilità di calcolare osservabili chimico-fisiche con la stessa accuratezza sperimentale. Quest'ultimo aspetto è di particolare interesse a causa del proliferare di nuove e complesse tecniche sperimentali, i cui risultati sono difficilmente interpretabili senza far ricorso al calcolo di strutture e proprietà molecolari.

Grazie allo sviluppo di calcolatori sempre più potenti e di software sempre più sofisticati, flessibili e di uso immediato, i metodi della chimica teorica e computazionale sono dunque entrati oggi a far parte, a pieno titolo, dell'arsenale della ricerca nei campi più avanzati della chimica. Nuove sfide si offrono oggi alla ricerca in questo campo, che



vanno dall'archiviazione e uso di masse di dati sempre più grandi (il problema dei cosiddetti big data) allo sviluppo di interfacce sempre più potenti e naturali per l'interazione uomo-computer (realtà virtuale ed aumentata, ecc.). Gli studi più recenti, in corso anche presso la Scuola Normale Superiore ([www.dreams.sns.it](http://www.dreams.sns.it)), sono volti alla realizzazione e all'uso sistematico, nel prossimo futuro, di strumenti virtuali (microscopi, spettroscopi, ecc.) di uso semplice e flessibile, che possano affiancare ed integrare la strumentazione sperimentale di laboratorio.

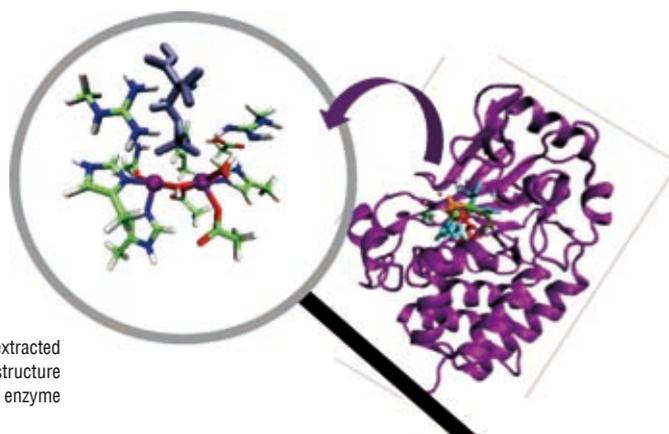
Questi ed altri temi strettamente collegati sono stati affrontati e discussi nell'Avogadro Colloquium 2013, che si è rivelato un successo, sia dal punto di vista del numero dei partecipanti, che da quello, anche più importante, della qualità degli interventi.





# MODELING BIMETALLIC PP5 ENZYME

THE CATALYTIC MECHANISM OF THE Mn(II)-Mn(II) CONTAINING SER/THR PHOSPHATASE 5 (PP5), HAS BEEN INVESTIGATED BY MEANS OF A CLUSTER MODEL APPROACH AT DFT LEVEL. ACCORDING TO OUR RESULTS, THE REACTION OCCURS THROUGH AN INLINE CONCERTED TRANSITION STATE WITH NO INTERMEDIATES FORMED



Active site cluster model extracted from the X-ray structure of an enzyme



QUESTO ARTICOLO È STATO PRESENTATO NEL CORSO DI "AVOGADRO COLLOQUIA", PISA, 27 SETTEMBRE 2013. L'EVENTO È STATO PROMOSSO DALLA SCI E ORGANIZZATO IN COLLABORAZIONE CON SCUOLA NORMALE SUPERIORE DI PISA E IL NODO CECAM-IT-SNS E CON IL SUPPORTO DELLA DIVISIONE DI CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE

Metalloenzymes are widespread proteins, ubiquitous in all life kingdoms, being involved in various biosynthetic processes. They require one or more metal ions for full activity and represent approximately one-third of the known enzymes<sup>1</sup>. Among metalloproteins, binuclear hydrolases have received in the last years a considerable attention<sup>2-8</sup>. They use binuclear metal ion centers to catalyze the hydrolysis of amides and esters of carboxylic and phosphoric acids. Members of this family have been recognized as potential targets for the development of chemotherapeutics, for drug design against a wide variety of human

disorders and represent also promising candidates in bioremediation.

Although considerable progress in enzyme catalysis has been realized by experimental and theoretical investigations, it is still challenging for both chemists and biochemists to unravel the detailed catalytic mechanism of natural enzymes also for their potential applications<sup>9-11</sup>.

Actually, a complete and profound comprehension of how enzymes display incredible catalytic efficiency and selectivity together with the exploration of principles of structure and reactivity provide a wealth of

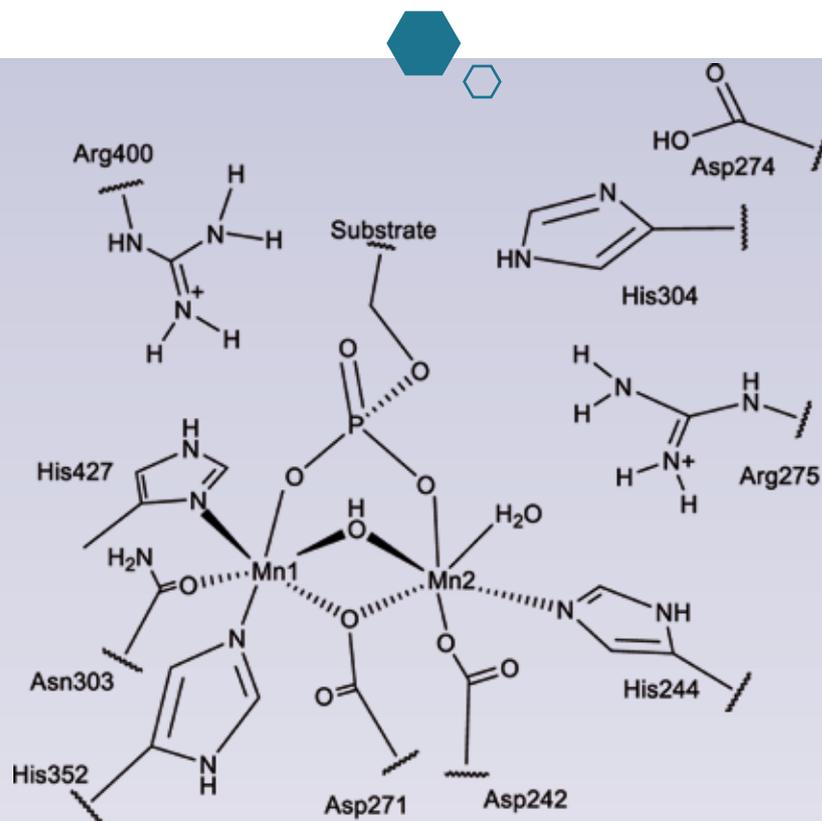
opportunity to the creation of new materials such as catalysts and biosensors.

One clear trend in the computational modeling of enzymatic reactions in recent years has been to use relatively small cluster models of enzyme active sites and apply accurate quantum chemical methods to study their reaction mechanisms<sup>12-15</sup>. With such a model ( $\approx 150$  atoms), it is generally possible to identify all structural changes in the model during a reaction and make certain that these changes are not artifacts of the model. A quantum chemical study of a reaction mechanism implies the determination of all intermediates and transition states along the reaction path. The approach of modeling small clusters has proven to be particularly fruitful in the modeling of the catalytic reaction mechanisms of metalloenzymes, since all the important chemical steps take place at the metal ions and their immediate environment. Actually, a large portion of the catalysis is dictated by the electronic structure of the metal ions. A correct model of a metal active site should hence represent the electronic structure of the metal correctly.

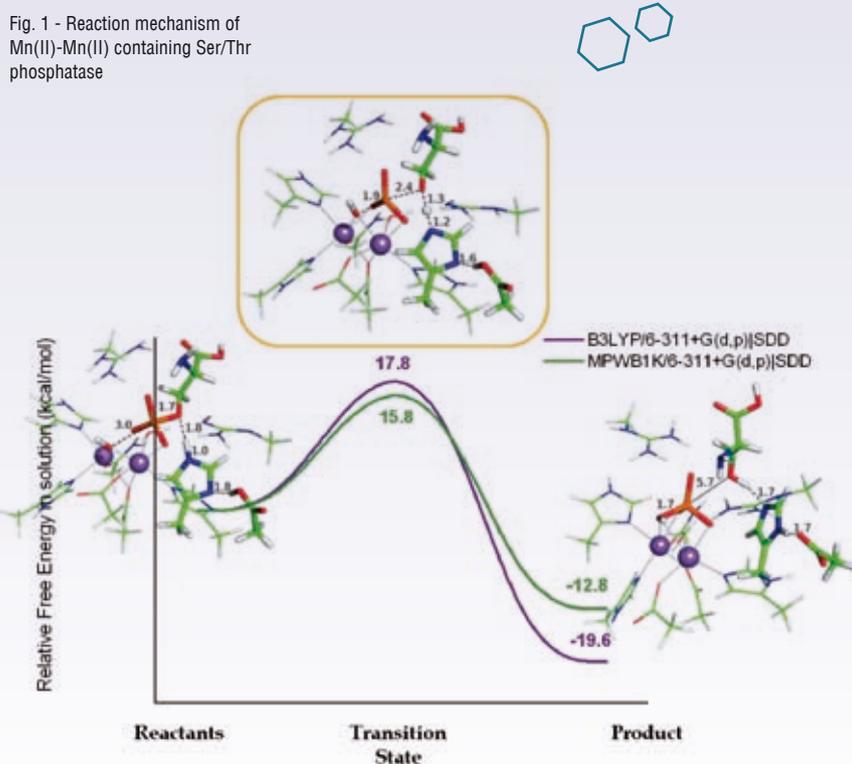


In order to elucidate the catalytic mechanism of the Mn(II)-Mn(II)-containing serine/threonine protein phosphatase 5 (PP5), we presented a density functional theory study with a cluster model approach<sup>16</sup>. Ser/Thr phosphatase (PP5) catalyzes the removal of a phosphoryl group from a phosphoserine or phosphothreonine residue of the target protein. The details of the reaction are not known, but the available crystallographic structure with a coordinated phosphate in the active center<sup>17</sup>, together with the data on similar enzymes<sup>18</sup>, suggest a catalytic mechanism similar to other phosphatases. The available X-ray structure of the enzyme (PDB: 1S95)<sup>17</sup> was used to build a cluster model of the enzyme-substrate complex. The cluster is composed by the primary coordination sphere of metal ions and some residues of the second coordination sphere that in some extent can be considered as part of the scaffold, since their properties can strongly influence the reactivity of the metal ions. The resulting cluster consists of 128 atoms and includes: Mn(II) ions, two water molecules bound to the Mn ions, the phosphoserine substrate, and the side chain of the ten catalytic residues capped at the  $\alpha$ -carbon atom (Asp242, His244, Asp271, His352, His 427, Arg275, His304, Arg400, Asn303, Asp274) (Scheme 1).

Despite the numerous initial proposals for the mechanism of PPPs<sup>19</sup>, a nucleophilic attack by a metals-bound water/hydroxide molecule to the phosphorous atom seems the most plausible hypothesis. Nevertheless, while the location of the potential nucleophile is clearly indicated in the crystal, its nature as a water molecule or hydroxide group cannot be distinguished. Moreover, the protonation state of the water molecule bound to Mn<sub>2</sub> is also controversial. Thus, we have built three models of the catalytic center of PP5 that differ in the protonation states of the nucleophile and of the second water molecule. As a consequence, the overall charge of the tested models of the active site varied from 2 to 0. This kind of exploration is required to fully understand the catalytic mechanism since the activation energy of enzymes that catalyzed the formation and breaking of phosphoester bonds is very sensitive to the charge balance around the active center<sup>20</sup>. Actually, by using the charged models, we obtained activation energies clearly outside the typical range for enzymatic catalysis<sup>16</sup>. As a result, a zero-charged active centre has been



Scheme 1 - Schematic representation of the cluster model used in this work





found to be necessary for the reaction to take place with a reasonable catalytic activity. Such a model has been obtained considering both, the nucleophile and the  $Mn_2$ -bound water molecule, deprotonated. On the basis of our results, the hydrolysis of phosphoserine residue catalyzed by PP5 enzyme occur through an inline concerted transition state according to a  $SN_2$ -like mechanism (Fig. 1).

In the ES complex, the substrate results bicoordinated to the metal ions with the nucleophile at 3.01 Å from the phosphorous atom and it is located on the opposite side of the leaving group, as is expected from an inline reaction. The substrate is further stabilized into the cavity by a strong H-bonds network with uncoordinated His304, Arg 275 and Arg 400 and with the coordinated Asn303. Arg400 and Arg275, together with the Mn ions, hold the phosphate group in the active center, by counterbalancing the phosphate group's negative charge. Apart from a structural role, manganese and arginines also contribute to catalysis. The energy required to bring together the negative nucleophile to the

negative phosphate group would be too high without the counterbalancing charge.

The mechanism proceeds with a concerted transition state in which can be observed the nucleophilic attack performed by bridging metals-coordinated hydroxide to the phosphorus atom of the substrate and the simultaneous departure of the leaving group protonated, at the same time, by His 304.

After the concerted transition state, a non-phosphorylated serine residue is formed. The phosphate ion readopts the tetrahedral conformation, while the coordination sphere of both metals remain unaffected. The serine residue moves away from the active center, while being stabilized by a hydrogen bond with His304. The latter, which has given its proton to the leaving group is protonated back by Asp274. The reaction activation energy, at the IEFPCM/MPWB1K/6-311+G(d,p)|SDD level and considering the antiferromagnetic coupling, has been calculated equal to 15.8 kcal/mol. This energy is consistent with the experimental data<sup>21</sup> and similar studies on related enzymes<sup>15a</sup>. The reaction has been

found to be exothermic, as expected for the breakage of a phosphoester bonds.

In conclusion, our results show that the reaction occurs through an inline concerted transition state, with no intermediate formed, corroborating experimental evidence that showed that PPPs do not form phosphoenzyme intermediates<sup>19</sup>. The role of each residue into the cavity, either catalytic or structural, has been elucidated. We also showed the importance of correctly describe the electronic configuration of the d shell of the binuclear centers, in particular in terms of correctly choosing between high and low spin, and the existence or not of antiferromagnetic coupling. The effect of AFM coupling is usually disregarded in theoretical calculations of enzymatic catalysis, but it can have a significant contribution to the stabilization of the transition-state structure. On the basis of our results, we think our neutral model captures the real state of the enzyme in the reactants state, and the reaction path obtained for this model is the minimum energy path that PP5 crosses when it catalyzes the phosphate hydrolysis reaction.

## REFERENCES

- <sup>1</sup>S.W. Ragsdale, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 3317, and references therein
- <sup>2</sup>N. Mitić *et al.*, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 3338.
- <sup>3</sup>N. Sträter *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 2004.
- <sup>4</sup>D. Barford *et al.*, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 1998, **27**, 133.
- <sup>5</sup>F. Rusnak, P. Mertz, *Physiol. Rev.*, 2000, **80**, 1483.
- <sup>6</sup>M.D. Jackson, J.M. Denu, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2313.
- <sup>7</sup>W.T. Lowther, B.W. Matthews, *Biochim. Biophys. Acta*, 2000, **1477**, 157.
- <sup>8</sup>D.E. Wilcox, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2435.
- <sup>9</sup>G. Wulff, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1.
- <sup>10</sup>L. Marchetti, M. Levine, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1090.
- <sup>11</sup>M.E.S. Lind, F. Himo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 4563
- <sup>12</sup>M.J. Ramos, P.A. Fernandes, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 689.
- <sup>13</sup>**a)** P.E.M. Siegbahn, F. Himo, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2009, **14**, 643; **b)** P.E.M. Siegbahn, T. Borowski, *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**, 729; **c)** F. Himo, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 2421; **d)** F. Himo, *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **116**, 232; **e)** P.E.M. Siegbahn, M.R.A. Blomberg, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 421.
- <sup>14</sup>M. Leopoldini *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7776.
- <sup>15</sup>**a)** M.E. Alberto *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 2424; **b)** M.E. Alberto *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 3394; **d)** M.E. Alberto *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 14943 perspective article.
- <sup>16</sup>A.J.M. Ribeiro *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 14081.
- <sup>17</sup>M.R. Swingle *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2004, **279**, 33992.
- <sup>18</sup>M.D. Jackson, J.M. Denu, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2313.
- <sup>19</sup>**a)** B. Martin *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 1985, **260**, 14932.; **b)** B. Martin, D. Graves, *J. Biol. Chem.*, 1986, **261**, 14545; **c)** A.C. Hengge, B.L. Martin, *Biochem.*, 1997, **36**, 10185.
- <sup>20</sup>**a)** N.J. Baxter *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3952; **b)** M.J. Cliff *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6507; **c)** L. Xiaoxia *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 3989.
- <sup>21</sup>T. Golden *et al.*, *Cancer metastasis rev.*, 2008, **27**, 169.



MARTA E. ALBERTO<sup>a</sup>, ANTONIO J.M. RIBEIRO<sup>a,b</sup>,  
MARIA J. RAMOS<sup>b</sup>, PEDRO A. FERNANDES<sup>a</sup>,  
NINO RUSSO<sup>b</sup>

<sup>a</sup>DIPARTIMENTO DI CHIMICA  
E TECNOLOGIE CHIMICHE  
UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

<sup>b</sup>REQUIMTE, DEPARTAMENTO DE QUIMICA  
E BIOQUIMICA FACULDADE DE CIENCIAS  
UNIVERSIDADE DO PORTO (PORTUGAL)

MALBERTO@UNICAL.IT

# A GENERAL AUTOMATED AND USER-FRIENDLY TOOL FOR THE ACCURATE SIMULATION OF VIBRATIONAL SPECTRA



IN THIS WORK THE BASIC THEORY AND COMPUTATIONAL STRATEGIES FOR THE SIMULATION OF THE VIBRATIONAL SPECTRA AT THE FULL ANHARMONIC LEVEL USING THE VIBRATIONAL PERTURBATIVE (VPT2) APPROACH WILL BE FIRST REPORTED. THEN, THE VIRTUAL SPECTROSCOPIC LABORATORY (VSL) SOFTWARE PACKAGE, A PROGRAM RECENTLY DEVELOPED IN ORDER TO ASSIST THE INTERPRETATION OF THE VIBRATIONAL SPECTRA USING GRAPHICAL AND USER-FRIENDLY TOOLS WILL BE PRESENTED

QUESTO ARTICOLO È STATO PRESENTATO NEL CORSO DI "AVOGADRO COLLOQUIA", PISA, 27 SETTEMBRE 2013. L'EVENTO È STATO PROMOSSO DALLA SCI E ORGANIZZATO IN COLLABORAZIONE CON SCUOLA NORMALE SUPERIORE DI PISA E IL NODO CECAM-IT-SNS E CON IL SUPPORTO DELLA DIVISIONE DI CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE

Nowadays computer science and computational methodologies provide increasingly powerful tools to assist the research, in both industrial and scientific chemical investigation fields. In fact, as far as the complexity of the molecular systems under study increases, the combination of experimental and computational methodologies is often required for a complete understanding of the phenomena and for the development of new technological applications. The computer simulations can be also used in the first stages of the research in order





to obtain useful suggestions at a relatively low budget, being feasible and affordable for small and medium size enterprises. In such a scenario the combination of different know-how and competences plays a fundamental role and the data sharing between people with different scientific backgrounds is a key step for the development of effective and synergic research strategies and for the transferability of the knowledge.

Among the different areas, this point is extremely important especially when spectroscopic processes are under study. In fact, from one side the spectroscopic techniques are very useful and largely employed in many fields, ranging from the most subtle scientific investigations, to the routine chemical analysis required by the characterization of the products of a synthetic procedure. From the other side the spectroscopic processes are quite difficult to be studied, due to the intricate underlying theoretical background and to the complexity of the chemical-physical effects contributing to the spectral signal. Even in the case of small molecules in the gas-phase<sup>1-5</sup>, the interaction between the species in the sample can be rather complex, and can strongly affect the features of the spectra. Analogously, the spectra of flexible molecules can be composed by separate contributions originating from the different conformers, thus increasing the difficulty of interpretation<sup>4,5</sup>. An additional source of complexity originates from environmental effects, such as the interaction between the sample and the solvent<sup>6,7</sup> or the matrix medium<sup>5</sup>. In such circumstances, *in silico* modeling is an invaluable tool in order to assist the interpretation of the experimental measurements. In order to integrate the specialist knowledge of the scientists working on the simulation and the analysis of the spectra, with the simplicity required by the communication of the results to a wider community, in the past years we followed two main guidelines. The first one is the development of computational approaches for the simulation of vibrational spectra aiming to produce reliable and robust scientific codes for the calculation of the relevant spectroscopic quantities<sup>8</sup>. The second one is the integration of such codes in user-friendly software packages, able to visualize in an intuitive way the results of the calculations, allowing the comprehension of the numerical data also by a non-specialistic audience. Our target is

to encourage the communication between people with different backgrounds, increasing the interconnection between different areas and allowing an easy and fast sharing of the results, which is often a critical point in the scientific research.

The simulation of vibrational spectra requires the solution of the complete (electronic and nuclear) Schrödinger equation for polyatomic molecules, and the treatment of the light-matter interaction in an effective way, in order to determine the position and intensities of the peaks, respectively<sup>9-15</sup>. Although both time-dependent and time-independent routes have been proposed to this end<sup>11</sup>, we will refer only to time-independent approaches in view of their efficiency and ease of use. Within the Born-Oppenheimer approximation, the electronic problem is first solved, and then the nuclear motion is treated in the force field generated by the electrons, which is usually referred to as the intramolecular potential (V). The intramolecular potential is usually represented as a fourth-order Taylor expansion on the normal coordinates<sup>8,12,16-22</sup> ( $\mathbf{q}$ ) of the type<sup>10,11,19</sup>:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \omega_i q_i^2 + \frac{1}{6} \sum_{ijk}^{3N-6} k_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkl}^{3N-6} k_{ijkl} q_i q_j q_k q_l$$

and the numerical evaluation of the third ( $K_{ijk}$ ) and fourth ( $K_{ijkl}$ ) derivatives of the PES is required. Such a representation is especially suitable for small amplitude vibrations, and many methods are currently available for the accurate evaluation of the derivatives. Approaches based on the post Hartree-Fock theories are usually the methods of election when the accuracy of the results is a mandatory priority, and a quantitative agreement with the experimental measurements is nearly always obtained,<sup>20,23-27</sup> provided that correlation and basis set completeness are taken into account in a proper and balanced way. Approximate approaches based on the Møller-Plesset<sup>28</sup>, Density Functional Theory (DFT) or semi-empirical methods, must be employed in the case of larger systems.

A particularly effective scheme is obtained when the PES at the DFT level is computed, employing hybrid (especially B3LYP<sup>29</sup>) or double-hybrid (especially B2PLYP<sup>30-32</sup>) functionals with

medium-size (double- or triple- $\zeta$ , polarization augmented) basis sets<sup>8,33-36</sup>. Hybrid force fields based on the use of two different methods, one - more accurate - for the evaluation of the harmonic part, the other - less computationally demanding - for the calculation of the higher order derivatives can be also used<sup>33-35,37-41</sup>. Once the intramolecular potential is defined, the corresponding vibrational Schrödinger equation is solved

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_i^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + V(\mathbf{q}) \right] |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

in order to obtain the vibrational wavefunction and energies, from which the frequencies and intensities of the spectrum can be computed. The vibrational second-order perturbation theory (VPT2<sup>10,11,18</sup>) is a well stated robust and reliable approach<sup>8,26,35,42</sup> which can be used to this aim, also in view of the recent development and implementation of automatic and system-independent schemes<sup>18-20,43</sup> able

to treat the singularities that usually affect the perturbative approaches. Also an

approximate version of VPT2, the Reduced Dimensionality VPT2 (RD-VPT2<sup>44,45</sup>), has been developed, in order to compute vibrational anharmonic spectra for large systems. Such an approach allows to focus the calculations on a selected frequency range of the IR spectrum, evaluating only the necessary derivatives and avoiding the calculation of the full  $K_{ijk}$  and  $K_{ijkl}$  matrices, and it was successfully applied for the interpretation of the HREEL spectrum of the glycine molecule adsorbed on the (100) Silicon surface<sup>44,45</sup>.

Due to the high accuracy of the results obtained using the VPT2 approach, we integrated the code for the calculation of vibrational properties in a general purpose and user-friendly program, the Virtual Spectroscopic Laboratory (VSL) software package<sup>46</sup>. VSL is an application which guides the user to the interpretation and analysis of a number of different spectroscopic observables<sup>47,48</sup>, providing an integrated environment able to





easily handle and visualize the results of the calculations. In fact, most of the quantum-chemical packages usually provide vibrational frequencies and the infrared intensities as two separate quantities. The VSL code automatically performs the convolution of the stick spectrum using a pre-defined convolution function,

usually Gaussian or Lorentzian with arbitrary full width at half maximum. Furthermore such a feature can be combined with the possibility to import digitized experimental spectra and to superimpose different spectra in one window, allowing an easy comparison between simulated and experimental spectra and between spectra

related to different molecules or different conformers of a molecule. In Fig. 1 the Infrared spectrum of the *cis*-CHFCHI molecule is shown, as computed at the full anharmonic level using the VPT2 approach in conjunction with the B3LYP/SNSD force field and as experimentally measured<sup>33</sup>. One important

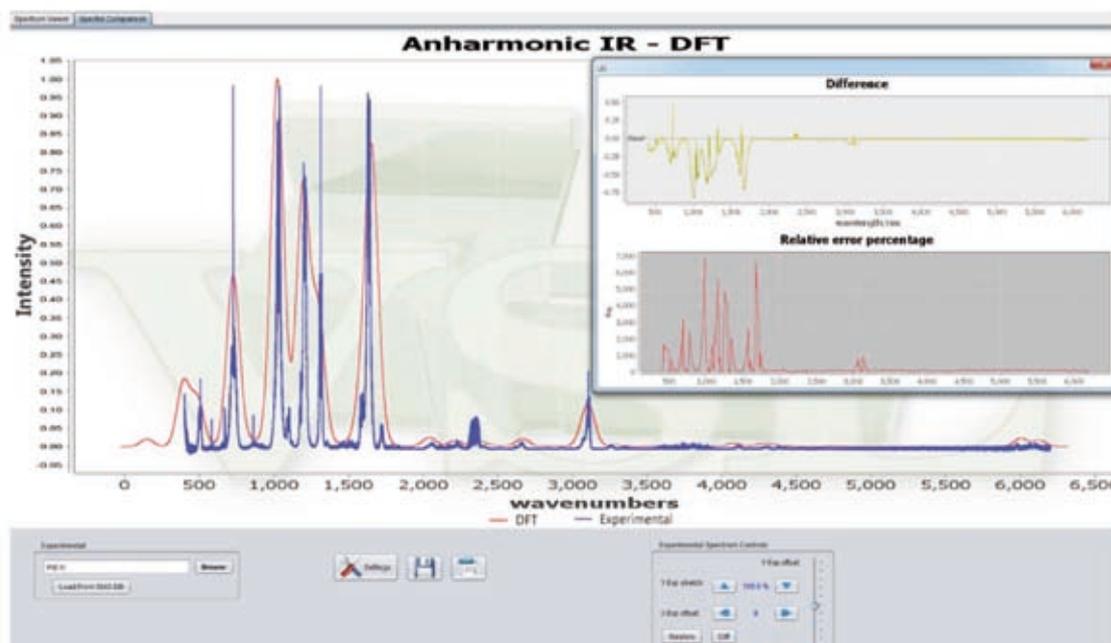


Fig. 1 - Experimental and simulated (B3LYP/SNSD) Infrared spectrum of *cis*-CHFCHI, as visualized in a working window of the VSL package

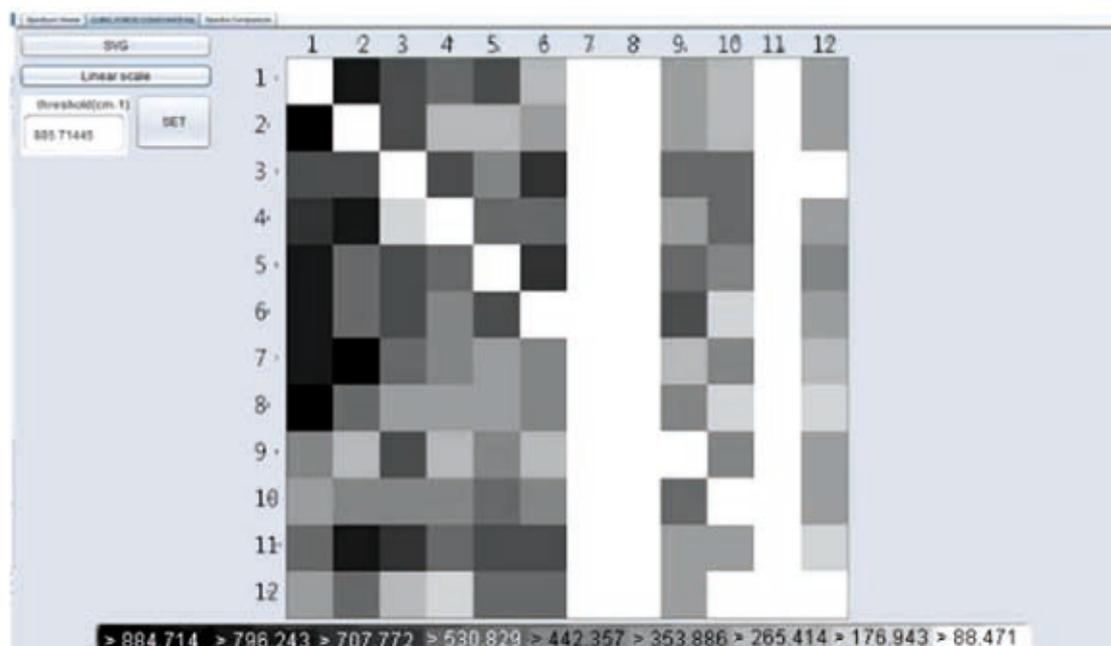


Fig. 2 - Graphical representation of the semi-diagonal matrix of the  $k_{ij}$  force constants, for the *cis*-CHFCHI molecule, visualized using the VSL package





point when the vibrational anharmonic spectra are analysed, is the magnitude of the contribution of the third and fourth derivatives of the potential (see Eq. 1) to the vibrational frequencies. Such a contribution is usually described through the anharmonic matrices, in which the Coriolis, 3rd and 4th derivatives

contributions are included. The analysis of such matrices plays a primary role when the approximate RD-VPT2 approach is applied or when hybrid force fields are employed. In the VSL program a specific feature assisting the analysis of such matrices with a graphical tool has been integrated. In Fig. 2 the semidiagonal

matrix of the  $k_{ij}$  force constants (see Eq. 1), is graphically represented for the *cis*-CHFCHI molecule and the most coupled vibrations are highlighted by a darker colour.



## REFERENCES

- 1N. Tasinato *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 044315.
- 2P. Stoppa *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 1497.
- 3A. Pietropolli Charmet *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 044310.
- 4C. Espinoza *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 5919.
- 5S. Stepanian *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 1041.
- 6M. Biczysko *et al.*, *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1201.
- 7see <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C289952>. Last accessed June 23th 2011.
- 8V. Barone *et al.*, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, DOI: 10.1039/C3CP53413H.
- 9Molecular Vibration. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, E. Bright Wilson *et al.* (Eds.), McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, USA, 1955.
- 10Vibrational States, S. Califano (Ed.), John Wiley & Sons, J.W. Arrowsmith Ltd., Winterstoke Road, Bristol BS2 2NT, 1976.
- 11Computational Strategies for Spectroscopy, from Small Molecules to Nano Systems, V. Barone (Ed.), John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2011.
- 12I.M. Mills, Vibration-Rotation Structure in Asymmetric- and Symmetric-Top Molecules. Molecular Spectroscopy: Modern Research, Vol. 1, 1972, p. 115.
- 13H.H. Nielsen, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 90.
- 14M. Aliev, J. Watson, in Molecular Spectroscopy: Modern Research, K. Rao (Ed.), Academic Press, 1985, pp. 1-67.
- 15D.D. Papoušek, M.R. Aliev, Molecular vibrational-rotational spectra: theory and applications of high resolution infrared, microwave, and Raman spectroscopy of polyatomic molecules, Amsterdam, New York, Elsevier Scientific Pub. Co., New York, Distribution for the USA and Canada, Elsevier/North-Holland, 1982.
- 16R.D. Amos *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 191, **95**, 8323.
- 17V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 3059.
- 18V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 014108.
- 19J. Bloino *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, **8**, 1015.
- 20J.M. Martin *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 2589.
- 21J.F. Stanton, *J. Gauss, J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 9218.
- 22J. Vázquez, J.F. Stanton, *Mol. Phys.*, 2006, **104**, 377.
- 23J.M.L. Martin, P.R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **248**, 336.
- 24J.M.L. Martin *et al.*, *J. Chem. Phys. Lett.*, 1997, **275**, 414.
- 25T.J. Lee *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 254.
- 26A.D. Boese, J.M. Martin, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2085.
- 27N.C. Handy, A. Willetts, *Spectrochim. Acta A*, 1997, **53**, 1169.
- 28C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618.
- 29A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- 30S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 034108/1-16.
- 31F. Neese *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 124115.
- 32M. Biczysko *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 2115.
- 33I. Carnimeo *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 074310.
- 34M. Biczysko *et al.*, *J. Mol. Struct.*, 2012, **1009**, 74.
- 35C. Puzzarini *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 3702.
- 36P. Carbonniere, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **399**, 226.
- 37A. Pietropolli Charmet *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 164302.
- 38M. Biczysko, *et al.*, *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1201.
- 39V. Barone *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 1358.
- 40V. Barone *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, **9**, 1533.
- 41V. Barone *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 10094.
- 42V. Barone *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **388**, 279.
- 43K.M. Kuhlner *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 4664.
- 44V. Barone *et al.*, *Int. J. Quant. Chem.*, 2012, **112**, 2185.
- 45I. Carnimeo *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 16713.
- 46M. Zerbetto *et al.*, *Mol. Phys.*, 2013, **111**, 2746.
- 47V. Barone *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 12404.
- 48A. Pedone, *et al.*, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 1812.



IVAN CARNIMEO<sup>a,b</sup>, DANIELE LICARI<sup>b</sup>,  
MALGORZATA BICZYSKO<sup>b</sup>

<sup>a</sup>DIPARTIMENTO DI CHIMICA  
E CHIMICA INDUSTRIALE  
UNIVERSITÀ DI PISA

<sup>b</sup>SCUOLA NORMALE SUPERIORE - PISA

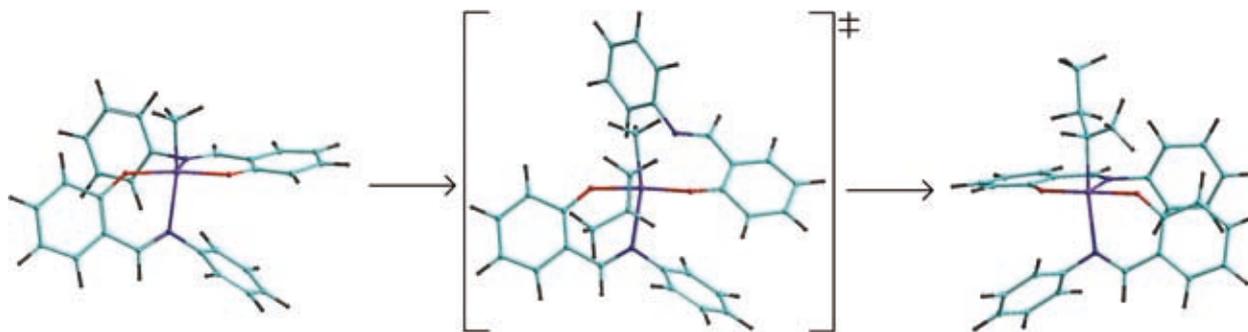
IVAN.CARNIMEO@SNS.IT

# POLYOLEFIN HOMOGENEUS CATALYSIS AT DFT LEVEL



THE DISCOVERY OF THE **HOMOGENEOUS CATALYST** FOR THE STEREOSPECIFIC AND LIVING BEHAVIOUR HAS HAD IMPORTANT CONSEQUENCES TO UNDERSTAND THE **ZIEGLER-NATTA REACTION**. AT DFT LEVEL, WE GIVE INSIGHT ABOUT SYNDIOSPECIFICITY BY MEANS OF AN SN<sub>2</sub>-LIKE MECHANISM AND **INHIBITION OF TERMINATION REACTIONS** BY TI...F...H INTERACTIONS

QUESTO ARTICOLO È STATO PRESENTATO NEL CORSO DI "AVOGADRO COLLOQUIA", PISA, 27 SETTEMBRE 2013. L'EVENTO È STATO PROMOSSO DALLA SCI E ORGANIZZATO IN COLLABORAZIONE CON SCUOLA NORMALE SUPERIORE DI PISA E IL NODO CECAM-IT-SNS E CON IL SUPPORTO DELLA DIVISIONE DI CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE



The discovery of the octahedral homogeneous catalysts<sup>1</sup> for the stereospecific and living behaviour has had important consequences to understand the Ziegler-Natta reaction mechanisms. The syndiospecific polymerization of propene has been known since the Sixties by means of homogeneous vanadium-based catalysts<sup>2</sup>. In the Eighties, the molecular mechanism of fluxional chiral complexes has been proposed<sup>3</sup>. According to the chain-end control mechanism, the syndiospecificity is based on the fluxionality of the catalytic site, by means of the cleavage and restoring of a Ti-N bond, which gives the site configuration inversion, followed by monomeric insertion. We give insight about the syndiospecificity of bis(phenoxy-imine)Ti Fujita-Coates' catalysts (Fig. 1a). DFT calculations were performed and models were studied at the B3P86/TZVP level on the parallel platforms using GAUSSIAN09<sup>4</sup>. Normal mode analysis was performed and free

energy corrections applied. Our calculations were performed with different catalyst models, studying the role of -F, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> and -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> substituent groups, instead of a simple H, on iminic nitrogens.

The first target was the evaluation of the site fluxionality by means of the Ti-N versus Ti-O bond breaking. Calculations showed a lower energy barrier for Ti-N bond cleavage with a difference of about 20 kcal mol<sup>-1</sup>, in accordance with literature models<sup>1</sup>. The second target was to study the role of the substituent group on the Ti-N bond breaking. Outcomes show similar values for the activation free energy at 29.8 kcal mol<sup>-1</sup> for the -F, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> and -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> models, in agreement with experimental findings, more stable than the -H one by about 12 kcal mol<sup>-1</sup>. Following, the activation step of the catalytic mechanism was studied. It should correspond to the inversion process of the complex chirality: in fact we observe a correlation

between the Ti-N bond cleavage and the ligand *cis-trans* isomerisation by means of the -O-C- torsion angle (see Fig. 1a). Then, the open ring would invert the site chirality, reforming the bond with the opposite orientation.

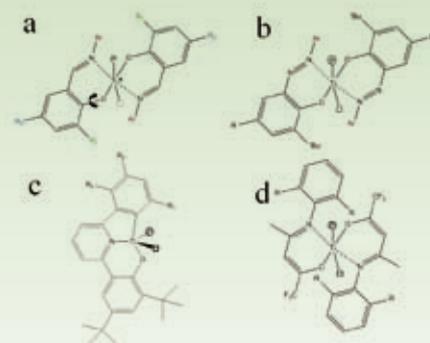


Fig. 1 - Molecular structures of active catalysts by Fujita-Coates (a), Hecht (b), Chan (c) and Mecking (d)

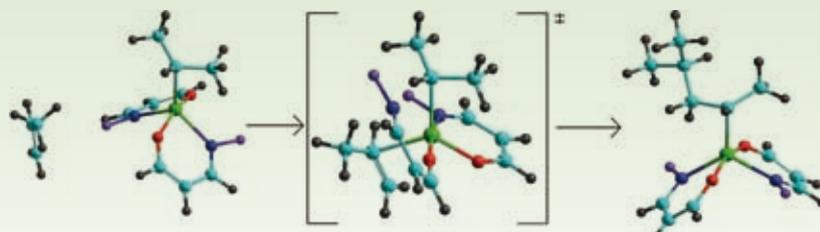
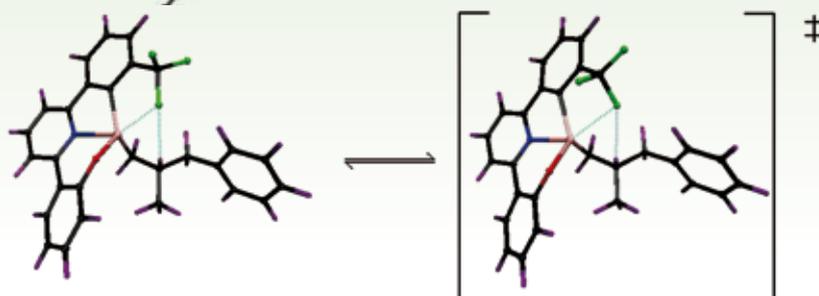


Fig. 2 - The  $S_N2$ -like mechanism for the inversion of the Fujita-Coates' catalyst

Fig. 3 - The conformational equilibrium for the most stable structure, for Chan's catalyst during the propagation step



The role of the propene coordination in the site chirality inversion has been taken into account. The -F model has been considered, and the relative stabilization, with respect to the monomer-free inversion, evaluated.

A free energy barrier of  $21.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  for the activation-inversion process, lower of about  $7 \text{ kcal mol}^{-1}$  than in the calculations without olefin, has been calculated.

We define the observed mechanism as  $S_N2$ -like<sup>5</sup>: the entering monomer induces the *anti* N leaving, via a bipyramidal transition state, as shown in Fig. 2. Recently, Hecht *et al.*<sup>6</sup> have developed a new class of octahedral bis(phenoxy-azo) complexes (Fig. 1b), able to give syndiotactic polystyrene. Likely, even this catalyst should require an inversion mechanism. Our DFT calculations on these catalysts are in progress.

Living polymerization is a hot topic in homogeneous catalysis: the synthesis of ultra-high molecular weight polyethylene and block copolymers is still challenging<sup>7,8</sup>. In the last years, the living polymerization has attracted a huge number of molecular modelling efforts. Nonetheless, the key role of fluorine non-bonded interactions remains controversial. Fujita *et al.*<sup>7</sup> proposed the role of an  $F \cdots H_\beta$  interaction between the fluorinated ligand and the growing chain, in order to explain the experimental living polymerization. Recently, Mecking *et al.*<sup>8</sup> reported that *ortho*-F substituted enolatoimines (Fig. 1d) also give living ethene polymerization, via  $F \cdots Ti$  interaction. This catalyst is currently under study. Chan *et al.*<sup>9</sup> extended the presence of these fluorine interactions to arylpyridine tridentate complexes (Fig. 1c) to explain

the higher activity of fluorinated catalysts. They hypothesized a three-centres  $H_\beta \cdots F \cdots H_\beta$  interaction with the growing chain during the polymerization, which should suppress  $\beta$ -elimination reactions.

Starting, we considered the relative stability of the Chan's complex conformers, evaluating two interaction schemes: a *fork*  $H \cdots F \cdots H$  interaction, or a *double-couple*  $H \cdots F$  one. A slightly different stability, in favour of the first scheme, has been found with a  $\Delta E = 1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . The higher stability of the fork scheme could be due to the optimal orientation of the fluorine tetrahedral  $sp^3$  AOs' towards the hydrogens.

In the second set of calculations, we highlighted the role of fluorine atoms and the stabilizing effect of  $H \cdots F$  interactions. The lowest energy conformer shows a  $Ti \cdots F \cdots H_\beta$  fork interaction which closes a 5-membered ring, involving the two last carbons of the growing chain. In all calculated models, the agostic  $Ti \cdots F$  bond is obtained. The  $H \cdots F$  interaction is related to the rotation of the  $-CF_3$  group, and gives a substantial contribution to the stability of the system: a conformational eclipsed-staggered equilibrium gives a transition energy barrier of  $8 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Fig. 3). In this way, our findings<sup>10</sup> summarize the ideas of both Chan's 3-centres and Mecking's  $Ti$ -fluorine bonds, while the  $H_\beta \cdots F \cdots H_\beta$  fork scheme doesn't seem to stabilize the complex during the polymerization. The stability of the fork interaction can derive from the optimal overlap between the involved fluorine  $sp^3$  lone pairs and a titanium empty 3d orbital.

In conclusion, the living polymerization originates from the bridged  $Ti \cdots F \cdots H_\beta$

interaction, which inhibits the  $H_\beta$  transfer to the metal or to the monomer in the termination reactions, increasing the relative transition state barriers.

## REFERENCES

- <sup>1</sup>a) J. Tian *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5134; b) M. Mitani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4293.
- <sup>2</sup>G. Natta *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1488.
- <sup>3</sup>P. Corradini *et al.*, *Macromolecules*, 1985, **18**, 2030.
- <sup>4</sup>Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- <sup>5</sup>V. Villani, G. Giammarino, *Macromolecules*, 2010, **43**, 5917.
- <sup>6</sup>R. Tanaka, *et al.*, *Organometallics*, 2012, **31**, 4216.
- <sup>7</sup>M. Mitani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3327.
- <sup>8</sup>S.-M. Yu, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13204.
- <sup>9</sup>M.C.W. Chan, *Macromol. Chem. Phys.*, 2007, **208**, 1845.
- <sup>10</sup>V. Villani, G. Giammarino, *Macromol. Theory and Simul.*, 2011, **20**, 174.

GAETANO GIAMMARINO, VINCENZO VILLANI  
DIPARTIMENTO DI SCIENZE  
UNIVERSITÀ DELLA BASILICATA  
CAMPUS MACCHIA ROMANA  
VINCENZO.VILLANI@UNIBAS.IT



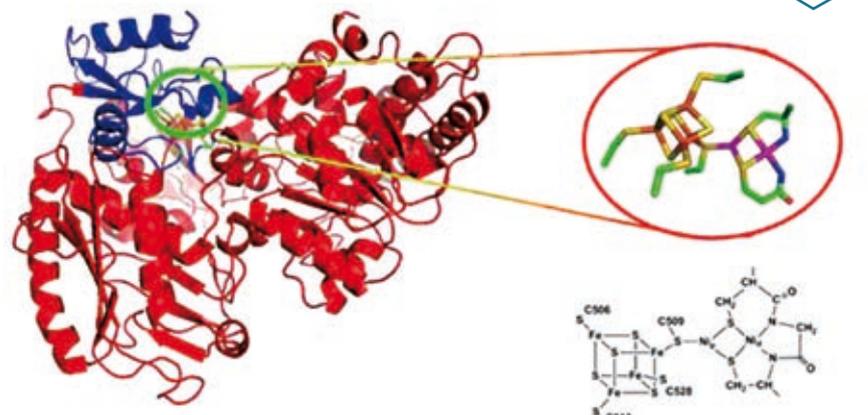


# ACETYL-CoA SYNTHASE IN THEORY

QUESTO ARTICOLO È STATO PRESENTATO NEL CORSO DI "AVOGADRO COLLOQUIA", PISA, 27 SETTEMBRE 2013. L'EVENTO È STATO PROMOSSO DALLA SCI E ORGANIZZATO IN COLLABORAZIONE CON SCUOLA NORMALE SUPERIORE DI PISA E IL NODO CECAM-IT-SNS E CON IL SUPPORTO DELLA DIVISIONE DI CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE

AT THE INTERFACE BETWEEN CHEMISTRY AND BIOINFORMATICS, WE DEVELOPED A QUANTUM CHEMICAL MODEL OF ACETYL-CoA SYNTHASE (ACS). OUR APPROACH GOES BEYOND THE "CLUSTER MODELING", VERY POPULAR IN THE THEORETICAL ENZYMOLOGY FIELD, AND ALLOWS TO GET A CLEAR PICTURE ON THE STRUCTURE OF A RECENT ACS MUTANT

A relevant portion of proteins includes metal ions that are required for their biological activity: such "metalloproteins" are the subject of continuous research efforts not only by experimental chemists and biochemists working on purified samples, but also by theoretical chemists working on computational models of proteins and enzymes. While experimentalists usually face the challenge of characterizing elusive species, the theoretical chemist can reproduce the properties of the latter in a computational representation that is obviously not subject to any instability, and is ready for comparison to the available experimental data. A particularly interesting subgroup of proteins including metal ions of functional relevance are the metalloenzymes, i.e. biological catalysts whose active sites include transition metals, that are mainly exploited for their ability to facilitate redox reactions. Notably, the biological utilization of small inorganic molecules like  $N_2$ ,  $H_2$ , CO,  $CO_2$  usually depends on metalloenzymes, which are able to perform reactions of wide relevance for industrial and environmental applications, at very mild physiological conditions. A fact of particular relevance in the context of the present discussion is that many microorganisms express the ability of processing carbon monoxide. It is needless to stress the importance of this microbial activity for the environment: for example, *Oligotropha carboxidovorans* removes ca.  $2 \times 10^8$  metric tons of CO from the atmosphere annually<sup>1</sup>.



The variety of metal ions complexed with their respective apoproteins to compose CO-oxidizing enzymes is impressive: in such context, nature uses Ni, Fe, Cu, Mo, in various combinations. In particular, in the present contribution we investigated a NiFe-based metalloenzyme - the Acetyl-CoA synthase/ carbon monoxide dehydrogenase - with specific reference to the structural properties of the apoprotein and of the embedded A-cluster. The latter is the protein's active site that catalyzes the synthesis of acetyl-CoA (i.e. CoA-S(CO)CH<sub>3</sub>) as follows:



where "Corr" is a corrinoid-iron sulfur protein which donates the methyl group involved in the reaction.

The A-cluster consists of an [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] cubane bridged to a [Ni<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>] centre via C509 cysteine (see the sketch in the lower-right corner of Fig. 1). Recently, the role of the bridging cysteine has been experimentally probed by means of mutation towards histidine<sup>2</sup>. Notably, the C509H mutant turned out to be catalytically active. Such conservation of function was assumed to correspond to complete preservation of the structural role of the C509 residue in the mutant, meaning that a rare histidinate was proposed to be able to bridge the metal sites (see the inset in Fig. 1)<sup>1</sup>. In view of the above, we performed density functional theory (DFT) optimizations of models of the isolated A-cluster, without explicit representation of the surrounding protein matrix<sup>3</sup>. Such calculations - carried out by using a split-valence polarized (SVP) basis

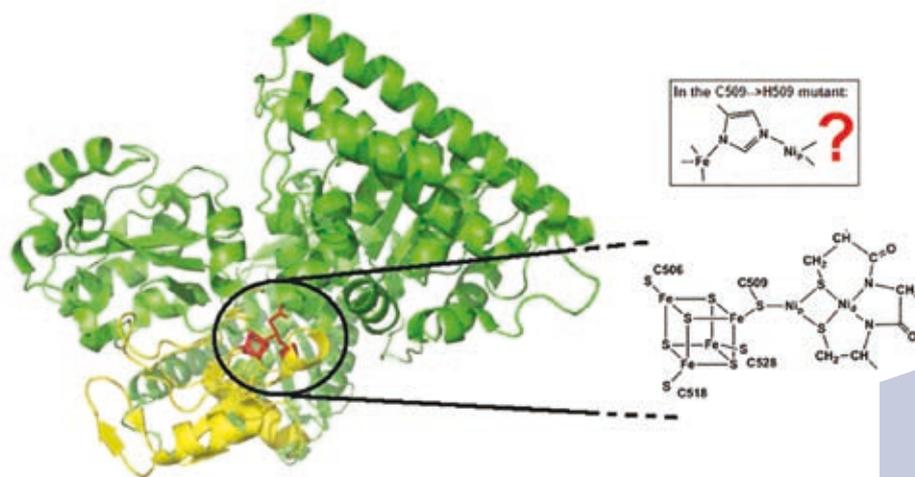


Fig. 1 - On the left: the Acetyl-CoA synthase, with the A-cluster colored in red. On the right: the sketch and inset schematically represent the latter cluster in its wild-type and mutated forms, respectively

and a gradient corrected density functional termed "BP86" - showed that major structural reorganization of the protein active site would be needed to accommodate a bridging histidinate.

In order to clarify whether the presence of a bridging histidinate is compatible with the overall architecture of the enzyme, we developed an *ad hoc* model, again based on DFT. In particular, we decided to use a fully quantum chemical approach that took into account the key structural features of the enzyme, including the steric constraints imposed by the protein matrix that harbors the A-cluster. To do so, we analyzed the aminoacidic sequence, its conservation among the homologue proteins available in the current databases, and the overall folding of the protein. As a result of such effort, we found that the portion of apoprotein in proximity of the A-cluster is structurally conserved, and is included in a continuous stretch of protein sequence going from amino acid 503 to 599 (see the yellow portion of the protein in Fig. 1, to visualize the backbone region directly involved in coordination of all Fe and Ni ions). This subsystem is composed of  $\approx 1,900$  atoms, a number that renders a straightforward implementation of high-level quantum chemical approaches way too expensive from a computational point of view. Targeted modifications of such system allowed us to overcome this problem; they include removal of a flexible loop and glycine mutation of all residues that interact with other protein residues outside the selected core. These modifications led to a  $\approx 700$  atoms model (Fig. 2), which could be treated at the quantum chemical level with modern codes and computer resources (the total number of basis functions are in the order of 4,200). Both the wild-type and the mutant proteins - with bridging histidine

in either the cationic or in the neutral forms - were considered for full geometry optimizations. This clearly implies that we were able to avoid the imposition of arbitrary restraints on the position of atoms along energy minimization - a very popular procedure usually referred to as the "cluster approach" - thanks to the very large size of our model. We adopted a split-valence (SV) basis at the level of the backbone and non-coordinated side chains, while the atoms of the A-cluster and of its first coordination sphere were assigned the SVP basis. As far as the wild-type protein model is concerned, the RMSD of atomic positions with respect to the enzyme crystal structure was found to be well below  $1 \text{ \AA}$ . On the other hand, geometry optimizations of the mutant allowed us to demonstrate that the presence of a bridging histidinate as represented in Fig. 1 would require major changes in the fold of the protein, namely a  $6 \text{ \AA}$  displacement of a backbone region deeply buried within the core of the protein matrix. Steric stress is minimized, instead, in the case of models in which one of the N atoms of the imidazole ring is not covalently bound to any metal ion. In particular, DFT modeling points at the presence of a singly protonated (i.e. neutral) histidine sidechain, which bridges the  $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$  cubane and the  $[\text{Ni}_p\text{Ni}_d]$  site by direct involvement of the non-protonated N atom of the imidazole ring. The study here presented demonstrates how large-size DFT models can be fruitfully applied for the theoretical characterization of metalloproteins, even when possible effects of mutation on protein folding need to be taken into account.

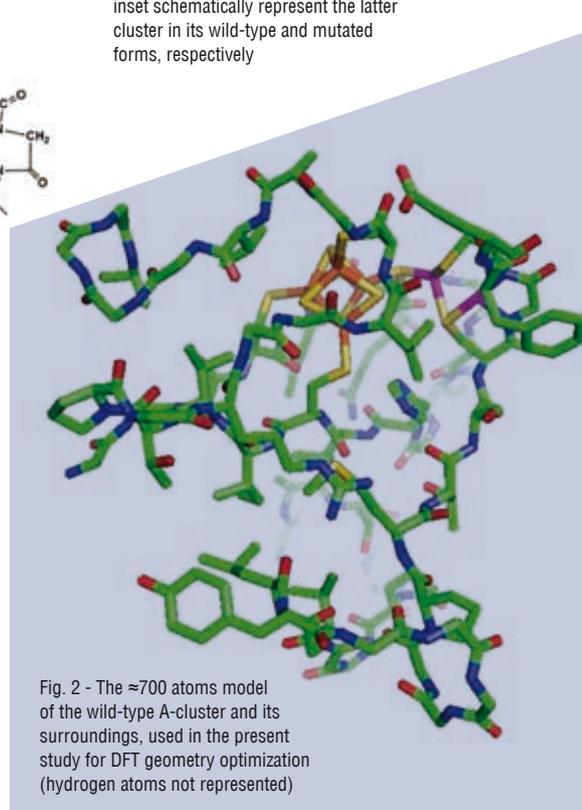


Fig. 2 - The  $\approx 700$  atoms model of the wild-type A-cluster and its surroundings, used in the present study for DFT geometry optimization (hydrogen atoms not represented)

## REFERENCES

- <sup>1</sup>G. Moersdorf *et al.*, *Biodegradation*, 1992, **3**, 61.
- <sup>2</sup>Y. Liu *et al.*, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1291.
- <sup>3</sup>C. Greco *et al.*, manuscript in preparation.

CLAUDIO GRECO, MAURIZIO BRUSCHI,  
UGO COSENTINO, GIORGIO MORO  
DIPARTIMENTO DELL'AMBIENTE  
DEL TERRITORIO E DI SCIENZE DELLA TERRA  
E DIPARTIMENTO DI BIOTECNOLOGIE  
E BIOSCIENZE  
UNIVERSITÀ DI MILANO - BICOCCA

ANTONELLA CIANCETTA  
DIPARTIMENTO DI SCIENZE DEL FARMACO  
UNIVERSITÀ DI PADOVA

ALEXANDER KULESZA  
CREATIVEQUANTUM GMBH  
BERLINO (GERMANY)

CLAUDIO.GRECO@UNIMIB.IT



# AB INITIO MOLECULAR DYNAMICS IN NATURAL AND ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS



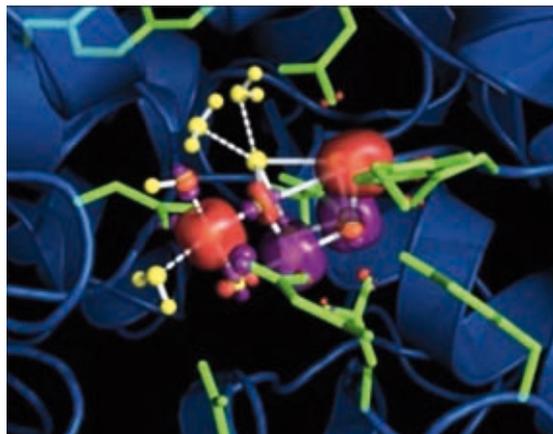
QUESTO ARTICOLO È STATO PRESENTATO NEL CORSO DI "AVOGADRO COLLOQUIA", PISA, 27 SETTEMBRE 2013. L'EVENTO È STATO PROMOSSO DALLA SCI E ORGANIZZATO IN COLLABORAZIONE CON SCUOLA NORMALE SUPERIORE DI PISA E IL NODO CECAM-IT-SNS E CON IL SUPPORTO DELLA DIVISIONE DI CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE

A HOLY GRAAL IN CHEMISTRY RESEARCH IS REPRESENTED BY THE UNDERSTANDING OF THE FUNDAMENTAL MECHANISMS UNDERLYING THE WATER SPLITTING REACTION, WHICH ALLOWS PLANTS AND BACTERIA TO STORE THE SOLAR ENERGY INTO HIGHLY ENERGETIC ORGANIC MOLECULES. AB INITIO MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS CAN HELP IN THE STUDY OF THE REACTION MECHANISMS OF THE ENZYMES INVOLVED IN NATURAL PHOTOSYNTHESIS AS WELL AS OF THEIR INORGANIC ANALOGUES, THAT CAN BE USED IN THE FUTURE AS "ARTIFICIAL LEAVES" TO PRODUCE CLEAN ENERGY FROM THE SUN

The most difficult step in photosynthetic solar energy conversion performed by plants, algae and cyanobacteria is the splitting of water into molecular oxygen and hydrogen equivalents. To achieve this challenging catalytic step photosynthetic organisms use a special protein complex: the Photosystem II (PSII). The light-induced oxidation of the water in PSII is catalysed by its  $Mn_4Ca$  catalytic core proceeding by the accumulation of four oxidizing equivalents through five ( $S_0$ - $S_4$ ) states known as Kok's cycle. Recently, a new crystallographic structure of the PSII<sup>1</sup> has revealed for the first time the three-dimensional molecular arrangement of the complex with high-precision atomistic details, opening the way to first-principles computational studies of its catalytic mechanism. The deep understanding of the way Nature has chosen to perform efficiently this difficult task has a great relevance not only for biology but also for inspiring the development of biomimetic artificial systems that can be used to store solar energy in an environmentally friendly way. In recent years different new materials were proposed in this direction. In particular, an inorganic cobalt-

based catalyst film (CoCat)<sup>2</sup> has attracted much interest because it is efficient at neutral pH and very stable (self-repairing) under working conditions.

Moreover, the CoCat catalyst operates close to the Nernstian potentials for the  $H_2O/O_2$  half-cell reaction, and it is self-assembled from low-cost materials. Prototypes of so-called "artificial leaves" were proposed by the group of Daniel Nocera at Harvard University, USA<sup>3</sup>. Nevertheless, the possibility to use less toxic transition metals, such as Mn, which is the one used in natural photosynthesis to achieve water splitting, is further stimulating the deep understanding of the biological device, i.e. the integral membrane protein Photosystem II. To achieve this goal we have employed quantum chemistry calculations, in particular *ab initio* molecular dynamics, studying the properties of intermediate states of the Kok's cycle, describing the water splitting reaction ( $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ ). Such calculations allow a full account of the electronic structure of



the molecules, such as, for instance, the forming and breaking of chemical bonds in a chemical reaction, and, at the same time, they can describe the molecular dynamics of the system and the effect of the temperature. To study the details of this biological process is important to fully take into account the effect of the enzyme environment. To reduce the computational cost we adopted a multiscale method, treating the enzyme environment by classical force-field based Molecular Mechanics (MM) and the reactive species by Quantum Mechanics (QM). Using this QM/MM framework we studied the



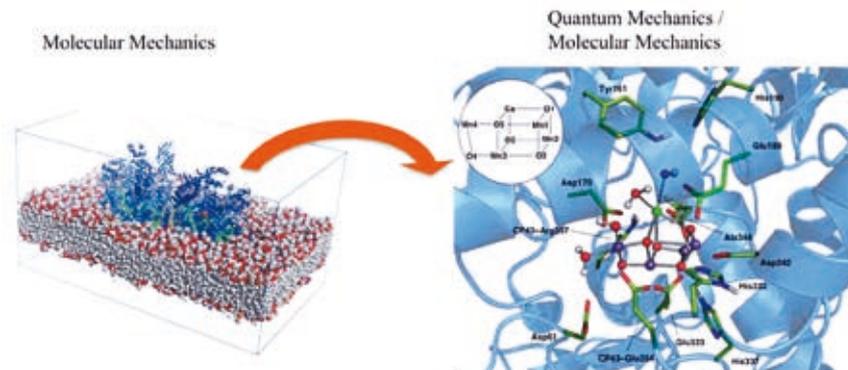


Fig. 1 - The Molecular Mechanics model of the Photosystem II complex in explicit membrane is taken as starting point for the study of the electronic structure of the intermediate states along the water splitting reaction using Quantum Mechanics/Molecular Mechanics *ab initio* molecular dynamics

Photosystem II by reconstructing in a virtual membrane bilayer the recently reported X-ray structure<sup>1</sup> (see Fig. 1).

The four electrons involved for the water splitting reaction are subsequently removed from the active site (which has a  $Mn_4CaO_5$  core), where they are accumulated to perform the catalytic steps. At each step, the Mn-cluster oxidizing species is the nearby tyrosine Tyr-Z, which is in turn oxidized by the chlorophyll special pair  $P680^+$ , the photo-induced primary donor in PSII. We have calculated the room temperature free energy landscape associated with the transition between two distinct geometrical structures of the  $Mn_4CaO_5$  catalytic core observed in the  $S_2$  state, namely the  $S_2^A$  and  $S_2^B$  models introduced by another group<sup>4</sup>. On the basis of our simulations we provided an interpretation of the temperature, illumination, and procedure dependence of historical EPR experimental data, which represented a puzzle for the scientific community since the Eighties<sup>5</sup>. The dynamics also suggested a novel pathway for the substrate water molecules along the transition between  $S_2$  and  $S_3$  states<sup>5</sup>. Our data clarified that the states  $S_2^A$  and  $S_2^B$  occur sequentially as intermediate states in the Kok's cycle, opening the way to further structural investigations. In a parallel fashion we investigated the way of working of the cobalt-based catalyst proposed for artificial photosynthesis<sup>2</sup>. On the basis of *ab initio* molecular dynamics of cluster models of such amorphous material in explicit water solution<sup>6</sup>, we have provided insights into the pathways for oxygen evolution. In particular we have identified the formation of Co(IV)-oxyl species as the driving ingredient for the activation of the catalytic reaction<sup>7</sup>. The formation of the reactive species is followed by their geminal coupling with oxygen atoms coordinated by the same cobalt ion, as sketched in Fig. 2. Concurrent nucleophilic attack of water molecules coming directly from the bulk is discouraged by high

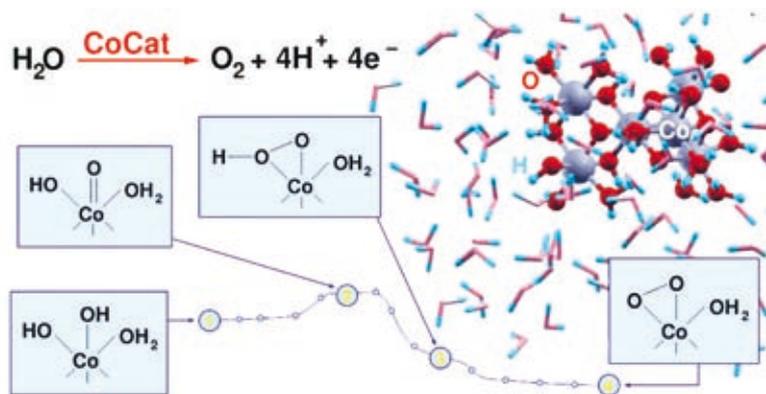


Fig. 2 - *Ab initio* molecular dynamics simulations reveal intermediate states along the catalytic pathway of a cobalt-based catalyst for water oxidation recently proposed for the so-called "artificial leaf". We identify the Co(IV)-oxyl radical as the active species for the process

activation barriers.

The water oxidation mechanism obtained for the CoCat case, additionally offers a starting point for the detailed study of the full catalytic core of PSII. Similarities and differences between the two reaction mechanisms may in the future help to design a new generation of green catalysts for fuel energy production from sunlight.

This work was carried out within the project MultiscaleChemBio of the European Research Council (project no. 240614). We acknowledge computational resources provided by CINECA, the PRACE initiative and the Caliban-HPC computer centre of the University of L'Aquila.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup>Y. Umena *et al.*, *Nature*, 2011, **473**, 55.
- <sup>2</sup>M.W. Kanan, D.G. Nocera, *Science*, 2008, **321**, 1072.
- <sup>3</sup>D. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 767.
- <sup>4</sup>D.A. Pantazis *et al.*, *Angewandte Chemie*, 2012, **51**, 9935
- <sup>5</sup>D. Bovi *et al.*, *Angewandte Chemie*, 2013 **52**, 11744.
- <sup>6</sup>G. Mattioli *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 15437.
- <sup>7</sup>G. Mattioli *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15353.

LEONARDO GUIDONI  
DIPARTIMENTO DI CHIMICA,  
INGEGNERIA CHIMICA E DEI MATERIALI  
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DE L'AQUILA

DANIELE BOVI, DANIELE NARZI  
DIPARTIMENTO DI FISICA  
UNIVERSITÀ DI ROMA "LA SAPIENZA"

GIUSEPPE MATTIOLI, ALDO AMORE BONAPASTA  
ISTITUTO DI STRUTTURA DELLA MATERIA  
CNR MONTELIBRETTI

LEONARDO.GUIDONI@UNIVAQ.IT  
HTTP://BIO.PHYS.UNIROMA1.IT



# RAMAN SPECTRA WITH CRYSTAL14

A NEW, FULLY ANALYTICAL METHOD FOR SIMULATING RAMAN SPECTRA IN PERIODIC SYSTEMS HAS BEEN RECENTLY IMPLEMENTED IN THE CRYSTAL CODE, THAT USES A LOCAL BASIS SET. WE REVIEW THE FEATURES OF THIS DEVELOPMENT, AND DOCUMENT ITS ACCURACY IN REPRODUCING THE EXPERIMENTAL SPECTRUM OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS



QUESTO ARTICOLO È STATO PRESENTATO NEL CORSO DI "AVOGADRO COLLOQUIA", PISA, 27 SETTEMBRE 2013. L'EVENTO È STATO PROMOSSO DALLA SCI E ORGANIZZATO IN COLLABORAZIONE CON SCUOLA NORMALE SUPERIORE DI PISA E IL NODO CECAM-IT-SNS E CON IL SUPPORTO DELLA DIVISIONE DI CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE



The simulation of vibrational spectra of crystalline materials is of diffuse interest in both fundamental and applied research. Raman spectroscopy is one of the most effective experimental techniques in mineralogy, solid state physics and chemistry and materials science. Its popularity is due to its high sensitivity to structural changes and defects, and to the relative simplicity of the experimental setup. On the other hand, as the relative intensity of Raman peaks ranges over 5 orders of magnitude, great care and skills are required in order to extract all the available information the spectrum can provide. In this connection the availability of *ab initio* simulated spectra can be of great value in the calibration and interpretation of the experiment.

CRYSTAL<sup>1,2</sup> is a well known program for the *ab initio* study of crystalline systems at the Hartree-Fock and Density Functional Theory (DFT) level. Its development started in Torino in the Seventies of the last century and a new version, CRYSTAL14, has recently been released. A main feature of CRYSTAL is the choice of a Gaussian basis set, as opposite to plane waves (PW) that are by far the most

common choice in quantum programs aimed at the solid state.

There are several advantages in adopting a local basis in periodic systems: (i) the same language, tools and algorithms as in molecular quantum chemistry can be used; (ii) the treatment of 1D, 2D and 3D systems can be performed on the same footing, thus avoiding the horror vacui typical of PWs; (iii) hybrid functionals like B3LYP can be used easily, since their computational cost is not significantly higher than that of GGA functionals; (iv) all electron basis sets can be used.

Among the drawbacks one can list the need of defining a basis set, a step that can be time consuming and requires some experience, and the basis set superposition error.

The implementation of complex algorithms in a local basis presents a lot more difficulties than in the case of PWs. This is due to the much simpler analytical form of PWs; a second crucial difference is due to Pulay forces<sup>3</sup>, that arise because of the atomic orbital (AO) basis moving together with the atoms. The treatment of long-range summations and the correct handling of Ewald-type infinite

summations are delicate points as well<sup>4</sup>. For these reasons the implementation in CRYSTAL of a full package capable of computing infrared and Raman spectra, including peak position, intensities, and the LO-TO splitting in the case of 3D systems, was delayed with respect to PW packages<sup>5,6</sup>.

Energy gradients were included in the CRYSTAL98 release<sup>7</sup>, while the calculation of vibrational frequencies was made available in CRYSTAL03<sup>8</sup>. The Coupled-Perturbed Kohn-Sham (CPKS) formalism needed for dealing with electric field terms in the Hamiltonian was then developed<sup>9</sup> and included in CRYSTAL09, and only recently the adaptation of such treatment to the calculation of infrared and Raman intensities was completed<sup>10-12</sup>.

The above mentioned intensities require the evaluation of mixed derivatives of the total energy with respect to atomic displacements (once) and to an external electric field (once for IR, twice for Raman). The analytical formulation of such derivatives, though much harder to be formally derived and implemented compared to treatments that perform numerically one or more of the differentiations,



has great advantages in terms of efficiency and numerical stability.

A fully analytical formulation for Raman intensities in a local basis set has been developed for molecules nearly 30 years ago<sup>13</sup>. Such a derivation for crystals has been long delayed, both due to the increasing difficulty in treating the above mentioned Pulay forces when going to periodic systems, and due to the phase problem that arises when the electric field operator is reformulated to take into account the periodicity of the lattice (a derivative with respect to reciprocal space vector  $k$  is introduced, and its combination with other derivatives is not trivial. The interested reader can find a detailed discussion in<sup>10,11,14</sup>.

We have recently presented the formal aspects of such a treatment, validated the method by testing its consistency in the treatment of molecules, polymers, slabs and bulk systems, and demonstrated its good performances in reproducing Raman spectra that are significantly close to the experiment<sup>12,14</sup>. Here we further demonstrate the efficiency of our implementation by applying it to the study of CPO-27-Ni.

CPO-27 is one of the most well-known and widely studied among Metal-Organic Framework structures. It is characterized by channels (honeycomb structure with a section of about 12 Å) containing unsaturated metal sites organized in helicoidal chains (see Fig. 1). Its complete characterization has been possible also through joint synergic effort of experimental<sup>15-17</sup> and computational<sup>18</sup> groups. The model used here for CPO-27-Ni is the same as in Ref. 19. Space group is R-3, with 6 symmetry operators. There are 54 atoms in the unit cell. We also adopted the same computational conditions used there, with a TZVP basis set and a hybrid B3LYP functional complemented by a -D2 empirical dispersion correction specifically tuned for solids<sup>19</sup>.

In Fig. 2 the simulated spectrum of CPO-27-Ni is compared to the experimental one (that is the same as published in [15], Fig. 1) in the 1200-1800  $\text{cm}^{-1}$  range. Both spectra have been normalized to the tallest peak, and as a consequence the intensity is reported in arbitrary units. A Lorentzian broadening of 5  $\text{cm}^{-1}$  has been used in the simulated spectrum. The position of the simulated peaks has been shifted by a factor 0.99 to match the

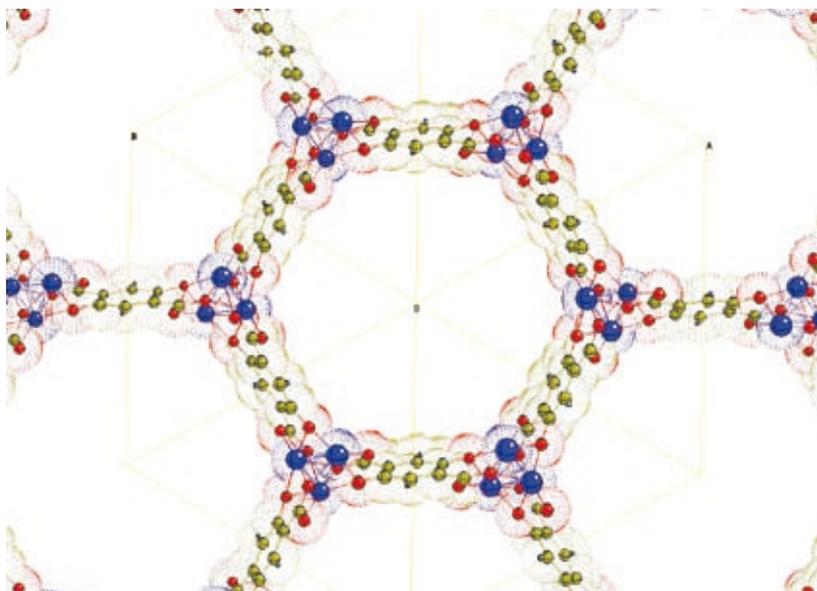


Fig. 1 - Structure of the Ni-CPO27 crystal

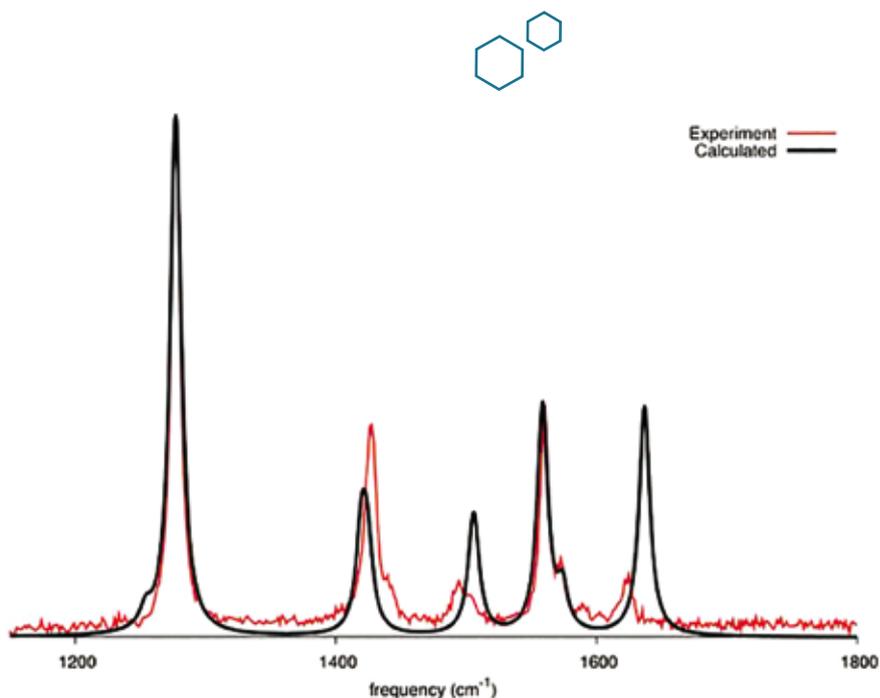


Fig. 2 - Simulated and experimental Raman spectra of CPO27



experiment. The reported part of the spectrum is most interesting and characteristic, where the fingerprint bands of the organic ligands are found. We quote from [18]: "...the bands at 1625 and 1561  $\text{cm}^{-1}$  can be ascribed to stretching modes of the benzene ring. [...] The fingerprint of the linker also is the doublet at 1501 and 1427  $\text{cm}^{-1}$  due to the (COO-)asym and (COO-)sym of the carboxylates, while the strong band at 1278  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to (C-O) vibration of the deprotonated species derived from the hydroxyl group."

This has to be compared with the data in Tab. 1. We see that both peaks at 1636 and around 1558  $\text{cm}^{-1}$  are a convolution of modes of Ag and Eg symmetry. But the calculated intensities permit to confirm that the Eg (asymmetric) mode dominates the former peak, while Ag (symmetric) mode is more evident in the latter. The other doublet, with (computed) peaks at 1505 and around 1424  $\text{cm}^{-1}$ , is also a composite peak, but in this case modes have a comparable intensity, thus it is questionable whether one can be able to uniquely assign a peak to a symmetric or asymmetric vibration. The intensity of some stretches is quite well reproduced by our simulation, while other intensities are considerably overestimated. This could be due to the presence of defects such as missing or substituted ligands in the measured sample. On the other hand effects due to the incompleteness of the basis set are possible. We have already documented<sup>12</sup> that the choice of Hamiltonian has small effects on intensities. The computational cost is 33 hours on 256 processors (Intel Xeon, 2.6 GHz) using the replicated-memory parallel CRYSTAL14 executable. The most time is dedicated to CPKS equations (that presently do not fully exploit point symmetry) that require 3.4 and 20.8 hours for the solution of first and second order equations, respectively. The construction of IR and Raman tensors is considerably faster (30 minutes) while about 8 hours were needed for the frequencies.

In conclusion, in this contribution we have highlighted how, thanks to our recent work on the development and implementation of Raman intensities in CRYSTAL, it is possible to efficiently simulate ab initio Raman spectra of complex crystals such as CPO-27-Ni, an open-shell microporous compound containing 54 atoms (including nickel) in the unit cell, using an all-electron basis set and a hybrid functional.

## COMPUTED RAMAN FREQUENCIES AND INTENSITIES (Tab.1)

FREQUENCY ( $\text{CM}^{-1}$ )	SYMMETRY	INTENSITY (A.U.)
1254	Ag	9.9
1254	Eg	28.2
1276	Ag	1000.0
1280	Eg	133.9
1419	Eg	102.9
1424	Ag	167.0
1505	Ag	121.9
1506	Eg	139.1
1558	Ag	483.7
1573	Eg	88.8
1636	Ag	27.0
1636	Eg	458.1

### Acknowledgments

The authors thank Francesca Bonino for the data of the experimental CPO27 spectrum. Fig. 1 has been realized using the Moldraw software<sup>20</sup>.

### REFERENCES

- R. Dovesi *et al.*, CRYSTAL14 user's Manual (university of Torino, 2013).
- R. Dovesi *et al.*, *Z. Kristallogr.*, 2005, **220**, 571.
- P. Pulay, *Molec. Phys.*, 1969, **19**, 197.
- V. Saunders *et al.*, *Mol. Phys.*, 1992, **77**, 629.
- M. Lazzeri, F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 036401.
- M. Veithen *et al.*, *Phys. Rev. B*, 2005, **71**, 125107.
- K. Doll *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, 2001, **82**, 1.
- F. Pascale *et al.*, *J. Comput. Chem.*, 22004, **5**, 888.
- M. Ferrero *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 244110.
- L. Maschio *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 204113.
- L. Maschio *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 164101.
- L. Maschio *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 164102.
- M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**, 531.
- L. Maschio *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 11464.
- S. Chavan *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 9811.
- F. Bonino *et al.*, *Chem. Mater.*, 2008, **20**(15), 4957.
- S. Chavan *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(8), 3292.
- L. Valenzano *et al.*, *Catalysis Today*, 2012, **182**, 67.
- B. Civalieri *et al.*, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 405.
- P. Ugliengo *et al.*, *Z. Kristallogr.*, 1993, **207**, 9.



LORENZO MASCHIO, ROBERTO DOVESI  
DIPARTIMENTO DI CHIMICA, AND CENTRE  
OF EXCELLENCE NIS (NANOSTRUCTURED  
INTERFACES AND SURFACES)  
UNIVERSITÀ DI TORINO  
LORENZO.MASCHIO@UNITO.IT





# DFT ON A GOLD NANOCUSTER

THERE ARE MANY COMPUTATIONAL STUDIES ABOUT GOLD NANOCUSTERS, BUT A BENCHMARKING OF THE POSSIBLE DENSITY-FUNCTIONAL BASED APPROACHES ON REAL X-RAY RESOLVED PARTICLES STILL LACKS. HERE WE FILL THE GAP AND PRESENT A SERIES OF TESTS THAT SHALL PAVE THE WAY TO FUTURE CALCULATIONS ON LARGER PARTICLES

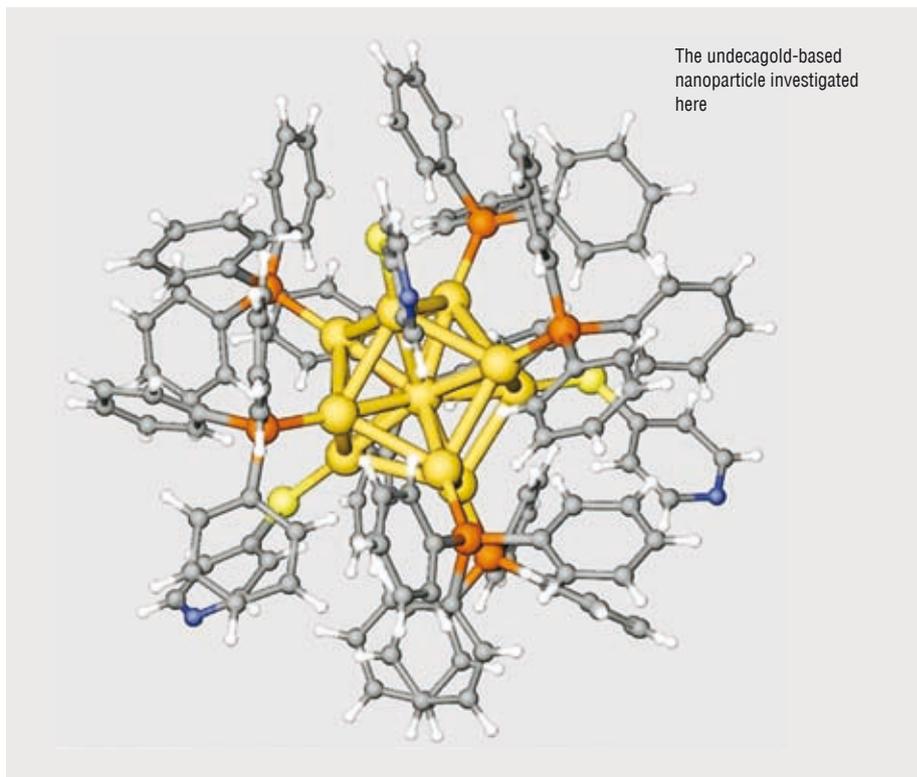
QUESTO ARTICOLO È STATO PRESENTATO NEL CORSO DI "AVOGADRO COLLOQUIA", PISA, 27 SETTEMBRE 2013. L'EVENTO È STATO PROMOSSO DALLA SCI E ORGANIZZATO IN COLLABORAZIONE CON SCUOLA NORMALE SUPERIORE DI PISA E IL NODO CECAM-IT-SNS E CON IL SUPPORTO DELLA DIVISIONE DI CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE

Noble-metal nanoparticles are of paramount relevance due to their use in catalysis<sup>1</sup>, ability to bind biological molecules<sup>2</sup>, and their optical properties. In particular, this is true for gold nanoparticles, whose *homo-lumo* gap increases with reduction in size<sup>3</sup>, reaching values between about 1 and 2 eV at the sub-nanometer scale<sup>4</sup>. The possibility to manipulate their electronic conduction properties makes them useful for many applications, including, for example, solar cells designed to adsorb a wider range of light frequencies.

Moreover, the catalytic activity of Au nanoparticles is a very striking feature because it is not simply an enhancement of a known bulk effect (as in the case of other noble metals, e.g. platinum), but rather the emergence of a latent property<sup>5,6</sup>.

Because all the physico-chemical properties and potential applications of such particles are deeply affected by their size, the possibility to control their dimensions plays an important role in their nanotechnological applications, and, consequently, a deep understanding of the relationship between electronic and structural properties of Au-based nanoparticles is needed. Density-functional theory (DFT) methods are often employed to study gold at the nanoscale<sup>7-9</sup>, but a benchmarking of the possible choices of exchange-correlation functionals (XCFs) and combined basis sets/pseudopotentials (BS/PPs) is still lacking on real X-ray resolved nanostructures.

Thus, we investigated a (relatively) small gold-based nanocluster made up of 11 Au atoms coated by aromatic phosphines and thiols<sup>10</sup>. The testing consisted of a series of structural



optimizations with the program Gaussian 09<sup>11</sup>, with self-consistent field and geometrical optimizations criteria set on "verytight" and "tight", respectively.

The final structures have been compared with the starting experimental geometry. Accuracy has been checked computing the atom-averaged absolute value of the difference between metal-metal distances of the initial (exp) and final

(opt) geometries  $\langle \delta \rangle = \langle |r_{ij}(\text{opt}) - r_{ij}(\text{exp})| \rangle$ , where  $r_{ij}$  represents the distance between  $i$  and  $j$  gold atoms.

We tested 13 XCFs and 6 BS/PPs on a simplified structure composed by the metal core and the atoms directly bonded to it (viz. P and S), with added hydrogen atoms to complete the connectivity of the latter, as shown in Fig. 1. In particular, we employed 3 GGA (PBE,





BPBE, BLYP), 1 meta-GGA (TPSS), 5 hybrid (B3LYP, PBE0, mPw1Pw91, M06, M06HF) and 4 long-range corrected hybrid (HSE06, cam-B3LYP, LC-BLYP, LC-PBE) functionals. All atoms have been set free to relax during the optimizations. The BS/PPs adopted here are the large core Lan1-DZ, small core Lan2-DZ, a modified version of the latter with added  $(n+1)$  optimized  $|p\rangle$  orbitals (modLan2-DZ<sup>12</sup>), Lan2-TZ<sup>13</sup>, as well as relativistic corrected mWB60 and mDF60. modLan2-DZ and Lan2-TZ have been imported into the calculations via Basis Set Exchange website<sup>14</sup>, while for other BS/PPs we adopted the implementation included in Gaussian09. For S, P, and H atoms the 6-311G\*\* basis set has been used. Results of this testing are summarized in Fig. 2, but data for Lan1-DZ are omitted since this BS/PP proved inadequate for the benchmarking (i.e. led to optimized structures very distorted with respect to the experimental one, with  $\langle\delta\rangle$  values exceeding 0.3 Å).

As can be appreciated, the structural accuracy depends on both the XCF and BS/PP adopted. Apart from the Lan1-DZ, the widely employed Lan2-DZ BS/PP (blue bars) provides the worst results with most XCFs. Both modLan2-DZ (cyan bars) and Lan2-TZ (red bars) yield significantly better results, with just a slightly greater computational cost. Also semi-relativistic mWB60 (yellow bars) often gives satisfying results, but at the price of much more demanding computations. The full relativistic Dirac-Fock mDF60 (green bars), on the contrary, proves demanding as mWB60 but often provides inaccurate structures as Lan2-DZ. Most of the XCFs including PBE-like correlation (viz. PBE itself, BPBE, PBE0, HSE06, mPw1Pw91) provided the best results, with structural errors consistently below the 0.05 Å threshold when adopted in conjunction with modLan2-DZ or Lan2TZ BS/PPs. This is particularly remarkable for BPBE, which yields  $\langle\delta\rangle$  values less than 0.03 Å. Long-range corrected CAM-B3LYP also leads to accurate optimizations, while other long-range hybrids like LC-BLYP/PBE yield larger errors. M06 hybrid provides distorted geometries regardless of the BS/PP employed, while BLYP, B3LYP, M05, and M06HF seem very sensible to the BS/PP choice, at least for this specific system.

On these premises, we performed calculations on the complete nanocluster, including the organic coating. Due to the size of the particle (more than 280 atoms), we had to scale the level of theory of the inner and outer regions,

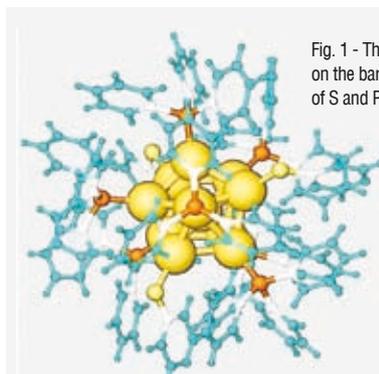
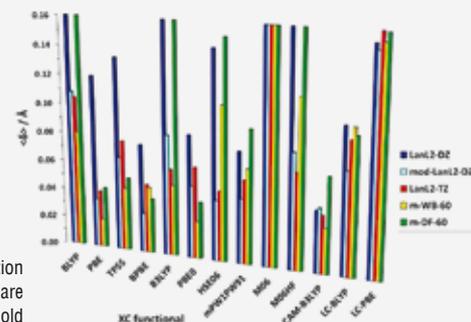


Fig. 1 - The undecagold cluster. Cyan atoms are not included into calculations on the bare metal core. Hydrogen atoms (white) are added to complete the connectivity of S and P atoms, and are put in place of C atoms of the complete nanoparticle

Fig. 2 - Structural errors reported as a function of the XCF and BS/PP adopted. Errors bars are cut above the 0.16 Å threshold



following a rationale widely employed in computational chemistry<sup>15,16</sup>. We employed the STO-3G and 6-31G basis sets to describe atoms belonging to the organic ligands, with the exception of the S and P atoms that retained their 6-311G\*\* basis sets, as in the benchmark calculations on the bare metal core. As XCF, we used BPBE and CAM-B3LYP, since they belong to different “families” but, at the same time, both yielded good optimized geometries for the bare metal core benchmarks. modLan2-DZ has been used as BS/PP for gold atoms. Geometrical optimizations have been performed both fixing the atoms of the outer layer (viz. C, H, and N) to their positions and leaving all the system free to relax.

The constrained calculations gave excellent results with both BPBE and CAM-B3LYP, yielding errors of  $\sim 0.05$  Å when STO-3G basis set is used for the organic ligands, and  $\sim 0.03$  Å when is adopted the larger 6-31G. However, the all-free-to-relax calculations gave larger errors, of  $\sim 0.11$  Å and  $\sim 0.13$  Å with STO-3G and 6-31G basis sets, respectively. Both XCFs, despite being very different and requiring different computational efforts (CAM-B3LYP is much more demanding), provided similar structures (differences in  $\langle\delta\rangle$  values less than 0.01 Å).

In conclusion, with these calculations we show that some GGA functionals (in particular, BPBE) can provide the same structural accuracy obtained with much more complex XCFs for the hybrid organic-gold nanoparticle. modLan2-DZ improves the accuracy with respect to the widely employed Lan2-DZ without increasing the computational burden. These combinations of XCFs and PS/BBs can be used to simulate both the metal core and the whole nanocluster, thus representing a good choice for investigations on larger particles and their excited states.

## REFERENCES

- <sup>1</sup>A. Grirrane *et al.*, *Science*, 2008, **322**, 1661.
- <sup>2</sup>J.R. Heath, *et al.*, *Annual Review of Medicine*, 2008, **59**, 251.
- <sup>3</sup>D.M. Schaadt, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 063106.
- <sup>4</sup>M. Walter *et al.*, *Proc. of the National Academy of Sciences*, 2008, **105**, 9157.
- <sup>5</sup>T.G. Schaaff *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 2630.
- <sup>6</sup>Z. Deng *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**, 5625.
- <sup>7</sup>M. Walter *et al.*, *Proc. of the National Academy of Sciences*, 2008, **105**, 9157.
- <sup>8</sup>H. Häkkinen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 3264.
- <sup>9</sup>C.M. Aikens, *Molecular Simulation*, 2012, **38**, 607.
- <sup>10</sup>A. Das *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 20286.
- <sup>11</sup>M.J. Frisch *et al.*, Gaussian 09. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- <sup>12</sup>M. Couty *et al.*, *J. Comput. Chem.*, 1996, **17**, 1359.
- <sup>13</sup>L.E. Roy *et al.*, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, **4**, 1029.
- <sup>14</sup>K. Schuchardt *et al.*, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2007, **47**, 1045.
- <sup>15</sup>S. Dapprich *et al.*, *J. Mol. Struct.*, {THEOCHEM} 1999, **461-462**, 1.
- <sup>16</sup>T. Vreven *et al.*, *Comput. Chem.*, 2003, **24**, 760.

FRANCESCO MUNIZ-MIRANDA,  
ALFONSO PEDONE, MARIA CRISTINA MENZIANI  
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE  
E GEOLOGICHE  
UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA  
FRANCESCO.MUNIZMIRANDA@UNIMORE.IT



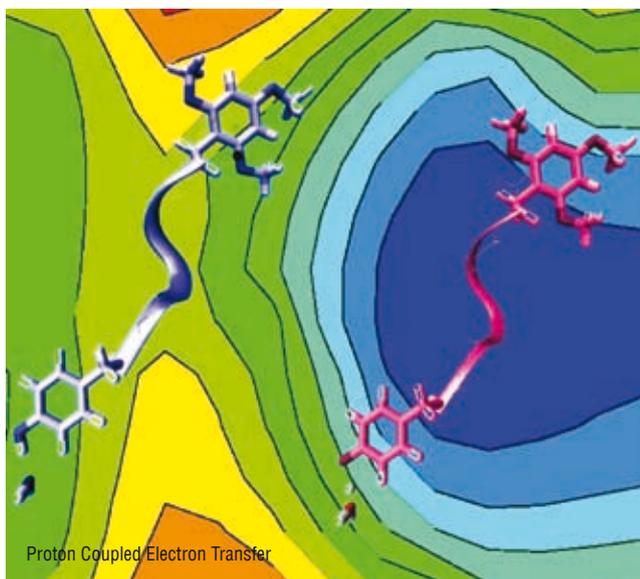


# CHARGE AND PROTON TRANSFER REACTION: INSIGHT FROM THEORY

WE BRIEFLY DESCRIBE THE CALIBRATION OF STANDARD ELECTRONIC METHODS IN DEALING PROTON COUPLED ELECTRON TRANSFER REACTIONS, AND THE USE OF NEW PARAMETERS *AD HOC* DESIGNED TO CAPTURE BOTH ELECTRONIC AND NUCLEAR CHANGES DRIVEN BY SUCH COMPLEX PROCESSES, OFTEN INVOLVING EXCITED ELECTRONIC STATES



QUESTO ARTICOLO È STATO PRESENTATO NEL CORSO DI "AVOGADRO COLLOQUIA", PISA, 27 SETTEMBRE 2013. L'EVENTO È STATO PROMOSSO DALLA SCI E ORGANIZZATO IN COLLABORAZIONE CON SCUOLA NORMALE SUPERIORE DI PISA E IL NODO CECAM-IT-SNS E CON IL SUPPORTO DELLA DIVISIONE DI CHIMICA TEORICA E COMPUTAZIONALE



Reactions based on Proton Coupled Electron Transfer (PCET), including the so called Excited State Proton Transfer (ESPT) events<sup>1,2</sup>, play a key role in the mechanism of many biological and electrochemical processes, providing lower energy paths to activate molecular transformations in Nature<sup>3,4</sup>.

Examples of miraculous PCET molecular machines are well given by Photosystem II (PSII) and Ribonucleotide reductase (RNR), where PCET processes involving aromatic residues are believed to be critical for function. As matter of fact, it is amazing the way by which PSII uses solar photons to drive the oxidation of

water to dioxygen, thereby producing electrons and protons to reduce carbon dioxide<sup>5</sup>. Therefore, this system is a good starting point for the construction of artificial photosynthetic machines to produce clean fuel from sunlight and water.

The modeling of PCETs is a really exciting and challenging task. Theoretical studies can be crucial for investigating complex biological processes like those involved in cellular respiration and photosynthesis, as well as for the design of catalysis in various energy conversion processes. A theoretical study needs to afford many issues

when dealing with PCET processes. A first challenge for theoretical approaches regards the accurate description of both the ground and excited state Potential Energy Surface (PES) associated to a given reaction, in order to have a clear definition of the reaction space, including micro and bulk solvation effects<sup>6</sup>. This initial step of methodological calibration is really important for the accuracy of the following analysis of the several effects on the PCET kinetics and thermodynamics properties. Another theoretical challenge is represented by the description and the analysis of the excited state reactivity. In this direction it is very promising the development of new tools, such electronic density based indices<sup>7,8</sup>, i.e. parameters *ad hoc* designed to search and to analyze, for example, possible excited state minimum energy reaction pathways. Moving from the considerations above, here we discuss two themes: (i) testing the performance and the robustness of different theoretical models in the description of PCET processes in both gas and solvent phase; (ii) developing new electronic density based indices able to analyze charge transfer events and reaction paths. To deal with the first problem, far from straightforward, we modeled the PCET reaction in a radical cation model well characterized from an experimental point of view by Giese





and coworkers<sup>9</sup>. In this system a trimethoxyphenyl-alanine residue acts as electron acceptor, a tyrosine residue as electron and proton donor, and a water molecule as proton acceptor (Fig. 1a). The PCET event has been simulated scanning the PES along the oxygen-hydrogen distance of the tyrosine, and by monitoring the spin density shift along the peptide chain. We constructed PCET energy profiles by testing the robustness of a large number of density functionals, and comparing their performances to Hartree-Fock and post Hartree-Fock results, in both gas and solvent phase, considering for the latter case both an implicit and an explicit representation of the solvent (Fig. 1b). Our results showed that the percentage of Hartree-Fock exchange present in the functional is a key parameter in determining the ability of density functionals to describe these charge transfer phenomena. This is true in the gas phase but even more important in the solution, especially when this latter is represented by a continuum model.

Once tuned the methodological approach for the electronic problem we introduced new tools enabling us to analyze also excited states reactivity. For this reason the ESPT reaction between 7-hydroxy-4-(trifluoromethyl)coumarin and 1-methylimidazole (Fig. 2) has been considered. For a better understanding of how the proton transfer relates to the relaxation of the electronic density, a potential energy surface for the excited state (ES-PES) was constructed scanning along the oxygen-hydrogen (O-H) and the oxygen-nitrogen (O-N) distances (Fig. 2a). The calculated PES was then explored by using two density based indices, hereafter indicated as  $D_{CT}^7$  and  $D_{CT,react}^8$  respectively, to check their ability to reproduce the minimum energy path of the reaction. More specifically,  $D_{CT}$  represents the distance between the barycenters of two functions  $\rho_+(r)$  and  $\rho_-(r)$ , describing the spatial increase and decrease of electronic density following the electronic excitation, respectively.  $D_{CT,react}$  is an analog parameter including also the effect of a nuclear rearrangement between the considered electronic states.

By inspection of Fig. 2b it can be observed how the computed  $D_{CT,react}$  values decrease going from the reactants to the products. By comparing the ES-PES and  $D_{CT,react}$  values in the region closest to the reagent, it is possible to notice that the minimum energy path, involving a combined shortening of the O-N distance and an elongation of the O-H distance, corresponds to the steepest variation of the  $D_{CT,react}$ . Therefore, the  $D_{CT,react}$  index describes the qualitative

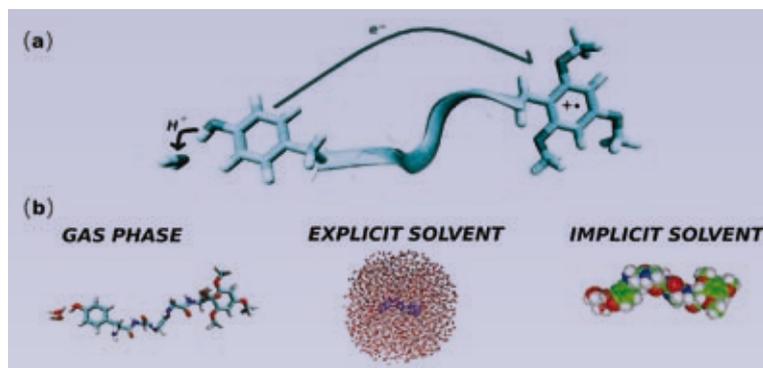


Fig. 1  
a) Graphical sketch of the analyzed PCET reaction;  
b) peptide-water model in several environments (gas phase, explicit, and implicit solvent)

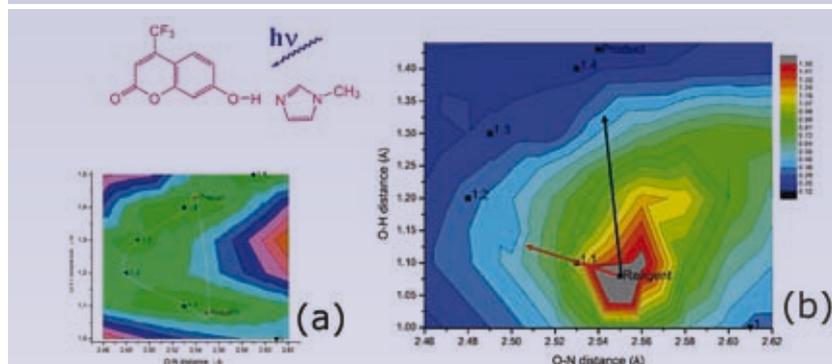


Fig. 2 - a) Potential energy surface and b)  $D_{CT,react}$  index map computed for ESPT involving 7-hydroxy-4-(trifluoromethyl)coumarin and 1-methylimidazole

concept that the coumarin molecule tends to strongly reduce the charge separation induced by the electronic excitation with a structural reorganization, leading to a ESPT reaction.

In conclusion, we have shown the importance of the theoretical insight in such complex systems involving charge transfer phenomena. Moreover, we briefly illustrated the development of new theoretical tools, ad hoc designed to effectively account for both the electronic and nuclear rearrangement in excited states. The use of such parameters can strengthen the capability of a theoretical analysis for intriguing phenomena like PCET reactions.

#### REFERENCES

- S. Hammes-Schiffer, Proc. of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, **108**, 8531.
- A.P. Demchenko *et al.*, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 1379.
- S. Hammes-Schiffer, A.A. Stuchebrukhov, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 6939.
- O.S. Wenger, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 1517.
- J.L. Dempsey *et al.*, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 7024.
- U. Raucci, M. Savarese, A. Petrone, N. Rega, submitted.
- T. Le Bahers *et al.*, *J. Chem. Theory and*

*Computation*, 2011, **7**, 2498.

<sup>8</sup>M. Savarese *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 16165.

<sup>9</sup>B. Giese *et al.*, *Journal of Organic Chemistry*, 2009, **74**, 3621.

MARIKA SAVARESE<sup>a,b</sup>, UMBERTO RAUCCI<sup>a</sup>,  
PAOLO ANTONIO NETTI<sup>b</sup>, CARLO ADAMO<sup>c,d</sup>,  
ILARIA CIOFINI<sup>c</sup>, NADIA REGA<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE  
UNIVERSITÀ DI NAPOLI "FEDERICO II"

<sup>b</sup>CENTER FOR ADVANCED BIOMATERIALS  
FOR HEALTH CARE@CRIB  
ISTITUTO ITALIANO DI TECNOLOGIA - NAPOLI

<sup>c</sup>LECIME - LABORATOIRE D'ELECTROCHIMIE -  
CHIMIE DES INTERFACES ET MODÉLISATION  
POUR L'ENERGIE - UMR

<sup>d</sup>INSTITUT UNIVERSITAIRE DE FRANCE  
NADIA.REGA@UNINA.IT





CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA

[www.agicom.it](http://www.agicom.it)

17-19 Settembre 2014, **FERRARAFIERE**

Orario di apertura: 9.00 - 18.30



# REMTECH2014

REMEDIATION TECHNOLOGIES

8° Salone sulle Bonifiche dei Siti Contaminati  
e sulla Riqualficazione del Territorio



PATROCINI RICHIESTI

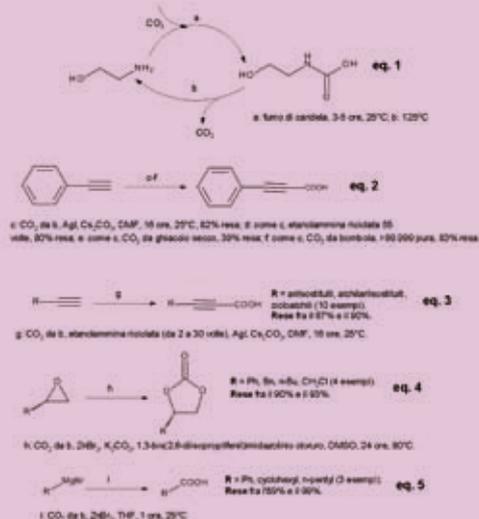


[www.remtechexpo.com](http://www.remtechexpo.com) | [info@remtechexpo.com](mailto:info@remtechexpo.com) |



# TECNOLOGIE INNOVATIVE

Schema 1



Un problema del nostro pianeta è la gestione dell'anidride carbonica nell'atmosfera, che rappresenta una minaccia - effetto serra -, ma anche una fonte di carbonio che attende di essere sfruttata con processi sostenibili ed efficaci. Prima di entrare nel merito, vi segnalo uno studio sulle "responsabilità" dei Paesi nella generazione di CO<sub>2</sub> e nel suo riassorbimento attraverso aree boschive (G.P. Peters *et al.*, *Climatic Change*, 2009, **97**, 379) e una *review* (G.A. Olah *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 12881) dal titolo "Ciclo del carbonio chimico-antropogenico per un futuro sostenibile", che tratta della cattura di CO<sub>2</sub> dall'atmosfera, del suo riciclo/trasformazione attraverso reazioni chimiche e degli aspetti logistico-economici ad esso associati.

Si consideri l'estrazione e la concentrazione della CO<sub>2</sub> dall'atmosfera, il suo assorbimento in materiali stabili (solidi o liquidi) ed il suo rilascio/riutilizzo efficiente per scopi sintetici. Si dovrebbe poter utilizzare la CO<sub>2</sub> "grezza" prodotta in vicinanza dei molti impianti industriali che ne producono attraverso combustione dei combustibili fossili, riducendo così il contenuto di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera, e utilizzando la CO<sub>2</sub> come fonte di carbonio in reazioni chimiche di rilevanza industriale: il tutto con un processo economicamente sostenibile. Su scala di laboratorio, si è recentemente dimostrato questo concetto (S.H. Kim *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 771). La CO<sub>2</sub> ottenuta per combustione di una candela è convogliata in una soluzione di etanolammina, formando un carbammato a temperatura e pressione ambiente che può poi essere decomposto termicamente rilasciando CO<sub>2</sub> nel processo riassunto nello Schema 1 (eq. 1). La CO<sub>2</sub> è poi trasferita in alcune

carbonilazione del fenilacetilene (eq. 2, Schema 1) avviene con rese quasi identiche impiegando come fonte di CO<sub>2</sub> la candela di cui sopra, o una bombola di CO<sub>2</sub> extra-pura. Al contrario, usando ghiaccio secco come fonte di CO<sub>2</sub> la resa cala molto, probabilmente a causa dell'effetto dell'umidità e dell'aria introdotte nella reazione insieme alla CO<sub>2</sub>. Altrettanto importante l'efficienza dell'etanolammina nel catturare e rilasciare CO<sub>2</sub>: perfino dopo 55 cicli di assorbimento (3 ore di gorgogliamento del fumo di candela a temperatura ambiente) e rilascio (riscaldamento a 125 °C e gorgogliamento della CO<sub>2</sub> rilasciata nelle miscele di reazione) l'acido 3-fenilpropionico è ottenuto con rese pressoché identiche. Si notino poi le buone rese ottenute impiegando vari altri alchini (eq. 3), la conversione di epossidi a carbonati ciclici (eq. 4), e di reattivi magnesiaci ad acidi carbossilici (eq. 5, Schema 1). Quest'ultima reazione, sensibile ad umidità e alla presenza di ossigeno, procede ottimamente e dimostra l'affidabilità della metodica - da valutarne la possibilità di uno scale-up a livello industriale. Un secondo articolo (L. Du *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 804) mi ha colpito per vari motivi. Chi mi segue da tempo, sa che sono un assertore dell'utilità ed originalità dei prodotti naturali nella ricerca farmaceutica. In questo articolo si parla dell'identificazione e della caratterizzazione biologica della *maximiscin* (Fig. 1), il cui nome deriva dalla combinazione delle parole latine *maximopere* (grandemente) e *miscellus* (mescolato). Questo composto, chiamato anche

miscela di reazione, a dare una varietà di prodotti chimici rappresentati nello Schema 1. L'assorbimento ed il rilascio della CO<sub>2</sub> costituiscono anche un processo di purificazione, così che la reazione modello di

(P/M)-1, è assemblato per azione combinata di polichetide sintetasi (PKS), peptide sintetasi non ribosomiale (NRPS) e della via metabolica conducente all'acido scicchimico; contiene una sequenza di atomi non comune C(=O)-N-O-C a ponte fra l'acido scicchimico ed il piridone; è isolato come miscela atropisomerica per la rotazione intorno al legame N-O (Fig. 1); ha una notevole attività antitumorale sul pannello di linee cellulari selezionate dal National Cancer Institute (NCI); è in grado di bypassare l'effetto di resistenza indotta da parte della P-glicoproteina; ed ha ottima efficacia in vivo in un modello di melanoma (UACC-62).

Il motivo principale per cui ho scelto quest'articolo, però, è la nostalgia.

La *maximiscin* ed altri prodotti naturali sono stati isolati da campioni di terreno forniti da un programma di *crowdsourcing*: semplicemente, campioni prelevati da persone in giro per il mondo, e forniti ai ricercatori per la loro caratterizzazione. Perché nostalgia? In un lontano passato, nella mai troppo compianta Lepetit che mi dava da lavorare, era comune per noi ricercatori andare in vacanza con paletta e sacchettino, per raccogliere terra od altri campioni "esotici" da riportare in azienda per la loro caratterizzazione. Eravamo antesignani e non lo sapevamo! Se poi volete saperne di più sul *crowdsourcing* nella classificazione di nuove galassie, o sull'analisi di pattern ricorrenti meteorologici, consultate la bibliografia fornita dagli autori.

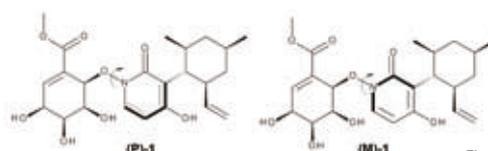


Fig. 1

PIERFAUSTO SENECI  
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA ORGANICA  
 UNIVERSITÀ DI MILANO  
 PIERFAUSTO.SENECI@UNIMI.IT



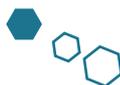
# EFFETTI DI PICCO



Ho parlato spesso in questa rubrica di picco del petrolio ed a costo di essere noioso vorrei ripetere qui che il fenomeno esiste e ci riguarda molto da vicino, perché il petrolio è la base energetica e materiale della gran parte dei processi chimici. Spessissimo tuttavia il fenomeno viene frainteso; si fa la sballatissima equivalenza

picco\_del\_petrolio=fine-del-petrolio

e si conclude che la cosa è lapalissianamente falsa, dato che il petrolio continua ad esserci. *Le cose stanno diversamente.* Picco del petrolio non vuol dire fine del petrolio, ma vuol dire picco produttivo del petrolio, ossia da adesso in poi ne produrremo sempre meno, oppure ne continueremo a produrre sia pure a condizioni molto più svantaggiose. Il picco del petrolio tradizionale è già alle nostre spalle (2005) e probabilmente gli storici del futuro ci diranno che ha avuto a che fare con l'inizio della crisi economica attuale; i petroli non tradizionali come le *tar sands*, lo *shale oil* o il *fracking* e altri sono in sviluppo ma il loro costo è di gran lunga superiore a quello tradizionale e il loro EROEI, cioè il loro vantaggio energetico, di gran lunga inferiore; inoltre ci sono problemi ambientali non banali come gli incidenti, ormai sempre più numerosi, che costellano la trivellazione in ambienti come l'oceano profondo, l'Artico e i territori terremotati dal *fracking*.



Una fonte non sospetta ci consente di gettar luce sui processi in atto del picco del petrolio; si tratta di un articolo comparso su Wall Street Journal (WSJ)<sup>1</sup>: *"Big Oil Companies Struggle to Justify Soaring Project Costs"*.

Il grafico sotto riportato ne riassume il senso; le tre maggiori compagnie petrolifere: Exxon, Chevron e Shell hanno investito negli ultimi 4 anni decine di miliardi di dollari in più (all'incirca 120) mentre la loro capacità produttiva o si riduceva oppure cresceva in modo assolutamente meno che proporzionale rispetto a questi enormi investimenti, che WSJ stesso dichiara multipli di quelli che hanno portato l'uomo sulla Luna. Come ho raccontato altrove<sup>2</sup> anche la nostra compagnia nazionale, l'eni, ha cercato in Messico una nuova strada con prospettive del tutto opinabili. Chicopentec e Ku-Maloob-Zaap presenteranno gli stessi problemi che le tre *majors* stanno affrontando per esempio nell'investimento di Gorgona<sup>3</sup>, 60 km off-shore dalla costa australiana o nelle gigantesche isole artificiali del Mar Caspio. Queste ultime, previste per una spesa iniziale di 10 miliardi di dollari sono lievitate a 40, mentre la Gorgona da 37 è esplosa a 54 miliardi. Cifre da capogiro, ma che indicano tutte la medesima cosa: quantità enormi di energia in eccesso sono necessarie per continuare a strappare alla Terra il prezioso combustibile fossile, in qualunque forma, solida, liquida o gassosa. E quindi per l'uso umano ne rimane sempre meno; e i rischi locali per l'ambiente oltre che l'aumento inevitabile di gas serra consigliano di cambiare strada al più presto.

Ogni metro quadro di superficie terrestre riceve in un anno, in media, l'equivalente di luce pari ad un barile di petrolio; e lo riceve in una forma energetica nobile, con un limite di trasformazione molto più elevato di quello che è imposto alle combustioni dal teorema di Carnot. Logica vorrebbe quindi che ci sforzassimo al più presto di uscire dalla schiavitù del fossile per la libertà del fotovoltaico e dell'eolico; tuttavia gli interessi costituiti, l'esigenza di profitti da estrarre dalle centinaia di miliardi di dollari di investimenti fatti o programmati frena la corsa verso questa INEVITABILE trasformazione del nostro modo di produrre energia.

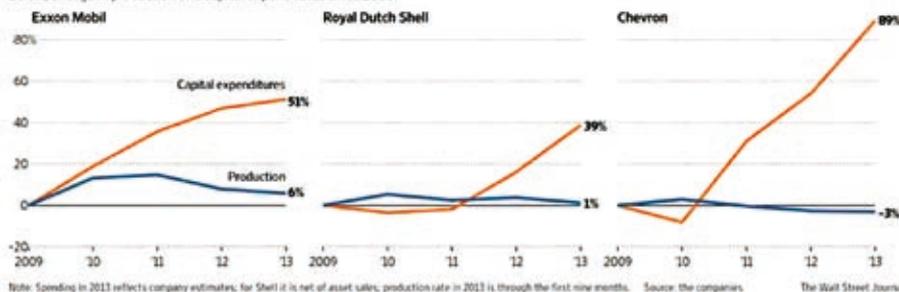
La chimica ha un ruolo forte da svolgere: riprodurre la fotosintesi ma con lo scopo di produrre energia elettrica e non chimica, oppure individuare altri modi di immagazzinare energia che non siano le molecole del petrolio, l'immagazzinamento elettrochimico per esempio, oppure sviluppare batterie che usino piccole molecole organiche, come quelle proposte recentemente su *Nature*<sup>4</sup>. Voi che ne pensate?

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup><http://online.wsj.com/news/articles/SB10001424052702303277704579348332283819314>
- <sup>2</sup><http://ilblogdellasci.wordpress.com/brevissime/scaroni-e-le-miniere-inesplorate/>
- <sup>3</sup><http://www.chevronaustralia.com/ourbusinesses/gorgon.aspx>
- <sup>4</sup>*Nature*, 09 January 2014, 505, 195, 198; doi:10.1038/nature12909

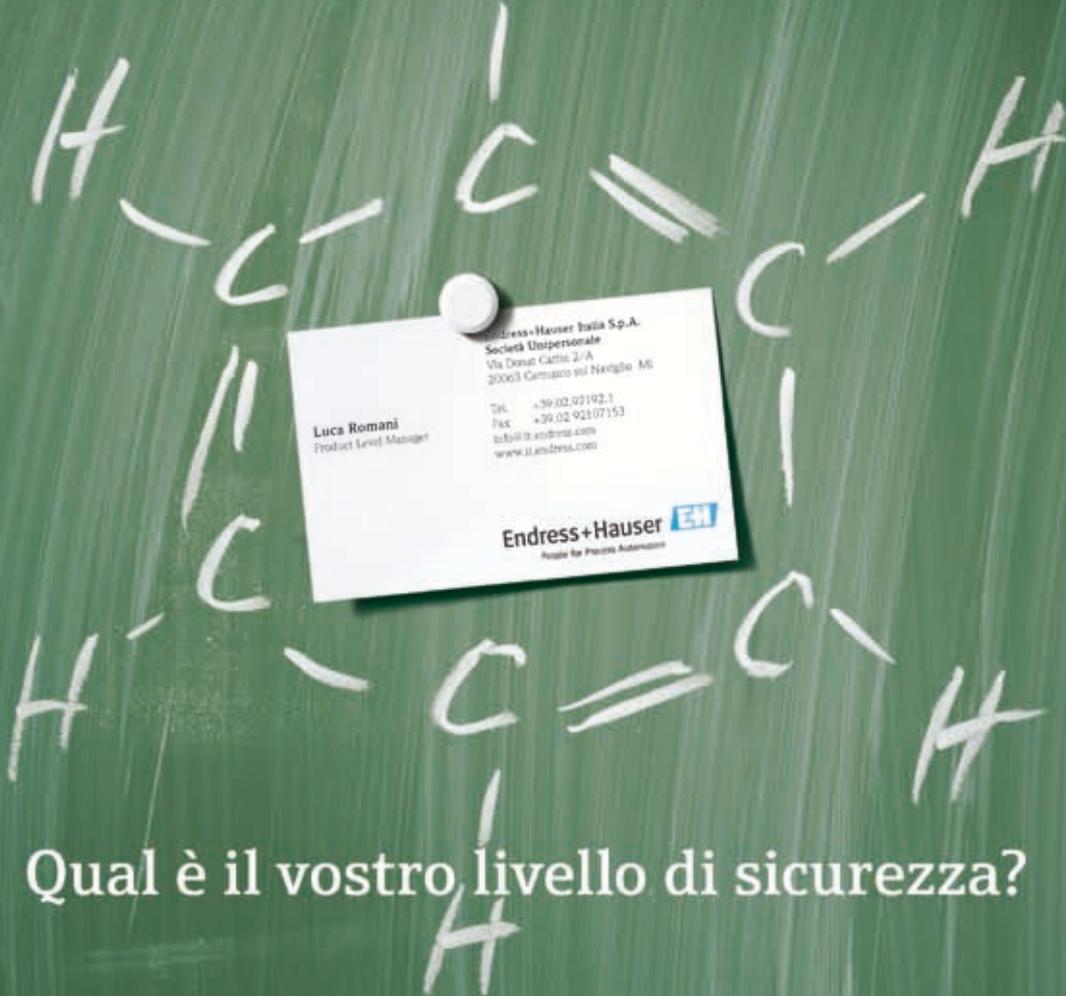
### Costly Quest

Exxon, Shell and Chevron have been spending at record levels as they seek to boost their oil and gas output. It has yet to pay off. Below, change in production and capital expenditures since 2009.



CLAUDIO DELLA VOLPE  
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA  
CLAUDIO.DELLAVOLPE@UNITN.IT





Qual è il vostro livello di sicurezza?

## La gamma Micropilot FMR5x

### Il nuovo standard per la misura di livello radar

La nuova famiglia Micropilot FMR5x offre tutto ciò che serve per garantire misure precise e di sicurezza nel settore chimico, nell'Oil&Gas, nell'industria farmaceutica, alimentare e nei primaries. Dal prodotto standard per le applicazioni di base fino alle versioni ad alte prestazioni, da utilizzare in applicazioni difficili, che prevedono pressioni o temperature particolarmente elevate!



### Sicuri, precisi, efficienti

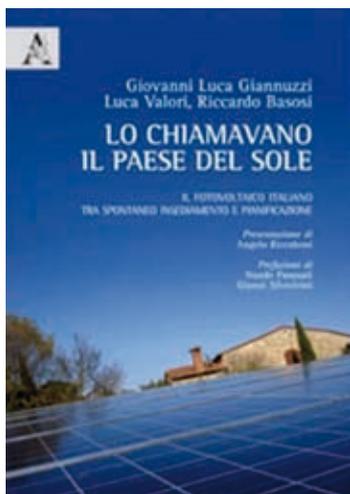
- Hardware e software sviluppati secondo la norma IEC 61508 con livelli di sicurezza funzionale fino a SIL3
- Implementazione costante dei maggiori standard industriali e grande varietà di approvazioni Ex
- Esecuzione a tenuta gas
- Massima affidabilità grazie al nuovo software di valutazione echi Multi-Echo Tracking
- Algoritmi dinamici per la massima sicurezza e accuratezza di misura fino a  $\pm 2\text{mm}/\pm 0,08''$
- HistoROM: concetto di gestione dei dati per messa in servizio, manutenzione e diagnostica semplici e rapide
- Uso intuitivo guidato dal menu (in loco o tramite il sistema di controllo) nelle lingue locali, per ridurre i costi operativi, di addestramento e manutenzione
- Integrazione ottimale nei sistemi di controllo o di asset management
- I test funzionali più semplici al mondo per SIL e WHG, per risparmiare tempo e denaro.

**40 anni di**  
**Endress+Hauser Italia S.p.A.**

Endress+Hauser Italia S.p.A.  
Società Unipersonale  
Via Donat Cattin 2/A  
20063 Cernusco s/Naviglio MI

Tel. +39 02 92192 1  
Fax +39 02 92107153  
info@it.endress.com  
www.it.endress.com

**Endress+Hauser**   
People for Process Automation



# LO CHIAMAVANO IL PAESE DEL SOLE

## IL FOTVOLTAICO ITALIANO TRA SPONTANEO INSEDIAMENTO E PIANIFICAZIONE

R. BASOSI, G.L. GIANNUZZI, L. VALORI

ARACNE EDITORE - PAG. 184, BROSSURA, 17 EURO

Il volume “Il fotovoltaico italiano, tra spontaneo insediamento e pianificazione” nasce da una lucida rielaborazione di una tesi di Dottorato in Scienze Chimiche dell’Università di Siena di Giovanni Luca Giannuzzi con la supervisione di Riccardo Basosi e il tutorato di Luca Valori. Non è quindi strano che mi sia stato chiesto di scrivere una presentazione come Rettore dell’Università, dove il tema è stato proposto e sviluppato negli ultimi 4 anni.

Il solare nelle sue forme per la produzione sia elettrica che termica è una delle risorse rinnovabili più dinamiche e promettenti per la costruzione di uno sviluppo ambientalmente ed economicamente sostenibile. Le fonti rinnovabili infatti sono uno dei pilastri che insieme al recupero di efficienza energetica possono svolgere un ruolo significativo nella transizione verso una società a basso tenore di carbonio.

In molteplici occasioni ho evidenziato come una delle linee strategiche dell’Ateneo sia la messa in atto di iniziative volte alla promozione dello sviluppo sostenibile. Questo in virtù sia di una lunga tradizione di ricerca e di didattica sull’argomento di cui questo volume è solo l’evento più recente, sia delle molteplici collaborazioni già esistenti e di quelle che si stanno avviando, con enti, istituzioni e imprese. Tra le iniziative appena intraprese, di grande rilievo è certamente la partecipazione al progetto UN Sustainable Development Solutions Network, all’interno del quale l’Università di Siena è stata individuata come coordinatrice delle attività inerenti alla regione del Mediterraneo. A tal fine è stato costituito il MED SDSN dopo un lungo percorso di confronto con Earth Institute di Columbia University che, sotto la guida di Jeff Sachs,

coordina l’intero UN SDSN. Il network regionale promuoverà Solutions che interessino i Paesi del Bacino del Mediterraneo e svilupperà una didattica inerente allo sviluppo sostenibile e delle sue premesse indispensabili, l’uso efficiente dell’energia e lo sviluppo delle fonti rinnovabili potenziando attività già molto presenti nell’Ateneo.

Il focus posto sulle Solutions servirà a fornire idee e opportunità per la ricerca applicata nella Regione del Mediterraneo.

Il tema discusso nel volume, il fotovoltaico, è particolarmente importante per l’area mediterranea dove convergono Paesi dotati di avanzate risorse tecnologiche e altri dotati di importanti risorse naturali, come il sole. Il fotovoltaico si sta affermando nel panorama energetico mondiale, mostrando i pregi della tecnologia (“...fonte inesauribile, pulita, abbondante, tecnicamente affidabile, attraente per investimenti privati di qualsiasi entità, modulabile nella taglia dell’impianto e, soprattutto, capace di generare energia elettrica durante le ore diurne, quindi estremamente pregiata per il soddisfacimento dei picchi di consumo...”). Il libro discute questi temi e non trascura né sottovaluta i modi per mitigarne gli svantaggi (“...discontinuità di produzione e di potenza, sensibilità a nuvolosità ed ombreggiamenti, occupazione di aree territoriali, difficoltà di immagazzinamento dell’energia elettrica...”), ponendo in evidenza come la connessione degli impianti fotovoltaici alla rete elettrica rappresenti già una possibile soluzione ai problemi di “non programmabilità” della fonte energetica solare (“...la rete elettrica funge da accumulatore di eccezionali dimensioni e prestazioni, capace di ricevere, trasferire e rilasciare, ovvero scambiare,

istantaneamente sul territorio notevoli quantità di energia...”). Proprio il connubio fotovoltaico-rete può rappresentare una delle principali Solution per le regioni del Mediterraneo, dove l’Italia, *grazie alla sua particolare posizione geografica rispetto alle grandi risorse rinnovabili potenzialmente scambiabili sull’asse africano-europeo (solare-eolico), è candidata naturale a rivestire il ruolo di hub elettrico, a patto di investire in adeguamento ed ammodernamento della rete.* Una Solution che rispecchia i criteri di sviluppo sostenibile non solo dal punto di vista ambientale ed economico, ma anche potenzialmente sul piano sociale e politico-istituzionale, secondo il seguente ragionamento: l’accesso alle risorse energetiche rappresenta condizione necessaria per lo sviluppo autonomo e libero delle singole comunità, spesso alla base di conflitti internazionali; le fonti energetiche rinnovabili sono variamente e largamente distribuite nel pianeta, consentono lo sviluppo del principio di produzione energetica all’interno dei propri confini nazionali, pur con i limiti della non-programmabilità e non-autosufficienza della risorsa; la condivisione e lo scambio in rete delle risorse consente la massimizzazione dei benefici per tutte le comunità aderenti.

In questo senso, l’area Europa-Mediterraneo che rappresenta il bacino di riferimento per l’azione dell’Università di Siena nell’ambito del Progetto ONU “MED SOLUTIONS”, potrebbe trovare proprio nel settore energetico delle fonti rinnovabili un punto di incontro, di stabilità politica, di scambio tecnologico, di tolleranza, di rafforzamento della democrazia, grazie alla comunione di intenti e di convenienze dei singoli Paesi, coinvolti in un sistema in cui gli uni hanno bisogno degli altri, sentendosi parte di un tutto.

ANGELO RICCABONI  
RETTORE, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SIENA



# IL PERCORSO DELLO SVILUPPO: IL RUOLO COSTRUTTIVO DELL'ENERGIA

S. CARRÀ

FONDAZIONE ENI ENRICO MATTEI



Obiettivo di questo libro è di offrire ad un vasto pubblico, sia pure privo di particolari conoscenze tecniche, un'esposizione degli aspetti scientifici, chimici e fisici, coinvolti nella produzione dell'energia e nel suo uso, inclusa la vita quotidiana. Particolare rilievo viene conferito al ruolo dei principi della termodinamica che vengono esemplificati conferendo il dovuto rilievo agli scienziati che hanno contribuito alla loro scoperta e formulazione. L'appropriato uso dell'energia è stato infatti uno dei fattori condizionanti la civilizzazione poiché ha determinato il grado di benessere dell'uomo; questa consapevolezza giustifica il titolo del libro. Esso si articola in otto capitoli, una prefazione e una conclusione più due appendici una delle quali dedicata ad unità di misura e tabelle numeriche. L'altra approfondisce il concetto di entropia alla luce degli aspetti più moderni della teoria dell'informazione.

Gli otto capitoli hanno i seguenti titoli, talora vagheggiati un pizzico di provocazione: sviluppo e necessità; una scienza ambigua; il rendimento energetico; l'energia elettromagnetica (fotovoltaica e scambio di energia nei processi biologici); la chimica delle forze (elettrochimica); la disponibilità ed impieghi dell'energia (analisi delle vie impiegate per produrre energia); l'energia della biosfera (biomasse come fonte di energia); il percorso dello sviluppo (l'impatto della produzione di energia nella società, aspetti positivi e negativi).

L'autore non ritiene che esistano i presupposti per poter formulare ben definite strategie energetiche con una prospettiva remota nel tempo poiché la loro evoluzione dipenderà dal corso della storia nei suoi aspetti sociali ed economici. Tuttavia sottolinea l'esigenza di una riduzione dei consumi attraverso un cambiamento di stile di vita, di un aumento dell'efficienza energetica con un maggiore coinvolgimento di scienziati e tecnici nelle corrispondenti scelte e decisioni e la creazione di infrastrutture quale indispensabile requisito per facilitare l'uso delle energie

rinnovabili. Attualmente nel mondo prevale una visione catastrofistica nei riguardi del futuro del pianeta che ha origini ancestrali, ma si è affermata con il lavoro di Malthus, ripresa dal club di Roma per arrivare ai nostri giorni. Tanto da definire l'era geologica attuale l'antropocene per evidenziare il ruolo e la responsabilità dell'uomo verso paventati cambiamenti climatici. Carrà non condivide tale pessimismo e ritiene che i problemi che l'umanità dovrà fronteggiare potranno essere risolti facendo convergere l'esame degli aspetti tecnologici e scientifici con quelli degli aspetti politici e sociali. In particolare occorre una maggiore conoscenza da parte di tutti dei problemi scientifici legati all'uso e alla produzione di energia, specificamente nel ruolo esercitato dalla termodinamica, la cui disamina costituisce l'obiettivo del libro.

Un esempio emblematico, specificamente illustrato, sul contributo della scienza nel corretto uso dell'energia riguarda l'aumento che ha avuto l'efficienza energetica nella trasformazione del calore nelle energie meccanica ed elettrica nel corso degli anni: si è partiti con la macchina a vapore di Newcomer con efficienza dell'1%, per passare a quella di Watt con il 10%, quindi ai motori a combustione interna con il 30%, per arrivare al raggiungimento del rendimento del 60% delle macchine a vapore a ciclo combinato con una turbina che produce elettricità. Viene ricordato che nel 2030 la previsione sulla produzione di energia sarà del 25% dal gas naturale, 25% da petrolio 28% da carbone, 5% dal nucleare e 15% da fonti rinnovabili rinnovabili. Le diverse fonti sono analizzate singolarmente in paragrafi dal titolo emblematico: sua maestà il carbone, il soffio del vento, la cattura del sole, l'egemonia degli idrocarburi, energia dalla terra, dalla corteccia al cuore dell'atomo.

L'autore non prende posizioni in favore di nessuna di esse, ma ne anticipa lo sviluppo di alcune. Le biomasse, nel passato, sono state le uniche materie prime per la produzione di energia per combustione attraverso un processo con

un bassissima efficienza, che successivamente è stato migliorato grazie alla produzione di carburanti quali l'etanolo e il biodiesel ottenuti con colture specifiche. Nel futuro si può prevedere un elevato incremento nella produzione di biomasse, fruendo dei risultati dell'ingegneria genetica che specificamente trovano riscontro nella emergente ingegneria metabolica.

L'elettrochimica nata in Italia con Galvani e Volta riveste un ruolo importante nell'interpretazione dei processi energetici presenti negli organismi viventi in cui sono coinvolte macchine molecolari che utilizzano i sistemi metabolici naturali. A livello tecnologico risulta di fondamentale importanza per l'accumulo e la conservazione dell'energia e per l'impiego di dispositivi non nuovi, quali le celle a combustibili.

Vengono quindi evidenziati i problemi legati all'uso dell'energia non strettamente connessi con i limiti delle risorse, ma ai suoi aspetti ambientali. A questo proposito è stato coniato un nuovo termine chiamato Exergia, che si identifica con il massimo lavoro che un sistema può eseguire quando viene portato in equilibrio con l'ambiente. Pertanto appare uno strumento particolarmente adeguato per valutare il deterioramento delle risorse naturali.

In conclusione anche se l'autore non prende posizione sulla fonte di energia che debba, o possa, essere attualmente privilegiata, offre senz'altro ai lettori le conoscenze e gli strumenti necessari perché ognuno possa consapevolmente valutare la congruità di scelte future che coinvolgano oltre agli aspetti economici anche quelli sociali e politici del vivere comune. La lettura del libro, che risulta scorrevole, offre inoltre l'opportunità di rinverdire o acquisire concetti scientifici che dovrebbero far parte del patrimonio di chi intenda partecipare ai dibattiti culturali che animano la nostra società.

FERRUCCIO TRIFIRÒ



# ALFONSO MARIA LIQUORI IL RISVEGLIO SCIENTIFICO A NAPOLI NEGLI ANNI '60

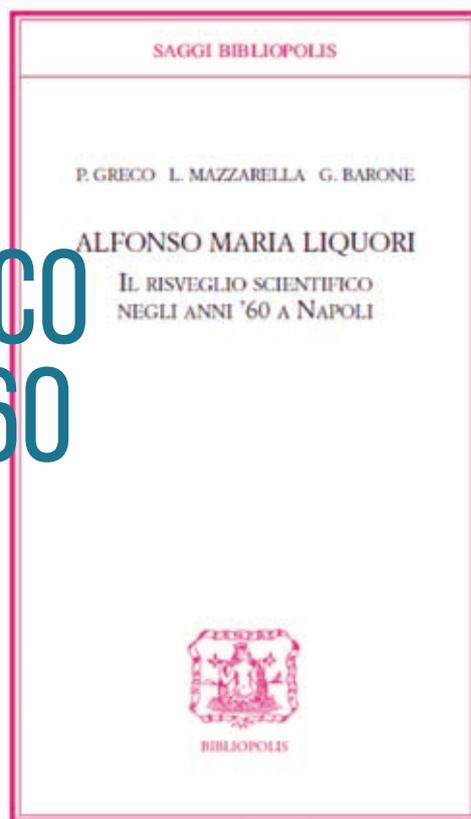
P. GRECO, L. MAZZARELLA, G. BARONE  
SAGGI BIBLIOPOLIS  
PAG. 230, BROSSURA, 20 EURO



Alfonso Maria Liquori (1926-2000) ha rappresentato una delle personalità più poliedriche fra gli scienziati che operarono a Napoli nei primi anni Sessanta del secolo scorso, lasciando un profondo segno nella storia della Chimica. Egli aveva intuito subito le nuove prospettive che si aprivano dopo la guerra nel panorama scientifico internazionale e appena laureato si era recato a studiare presso gli ambienti d'avanguardia americani e inglesi. Già Ordinario di Chimica Generale a Bari, F. Giordani e R.A. Nicolaus lo chiamarono nel 1960 alla cattedra di Chimica Fisica di Napoli. Pietre angolari del suo agire erano la interdisciplinarietà, il cosmopolitismo e la visione umanistica della scienza. Egli, assieme a Nicolaus, chiamò un gruppo di prestigiosi colleghi come Corradini, Liberti, Ballio e Mangoni. A Napoli operavano i fisici Caianiello, creatore della scuola di Cibernetica all'avanguardia in Europa, e Pancini, autore dei primi studi sui raggi cosmici. Con essi Liquori favorì l'arrivo di Buzzati-Traverso che fondò il Laboratorio Internazionale di Genetica e Biofisica. Questi scienziati crearono in quegli anni un clima di rinnovamento e di risveglio culturale, nel generoso tentativo di influenzare il futuro della città: infatti promossero l'istituzione dell'Area di Ricerca del CNR e il rilancio della Stazione Zoologica con la chiamata di Monroy.

Questo libro, scritto da due degli allievi napoletani di Liquori (Lelio Mazzarella e Guido Barone) con Pietro Greco (giornalista, chimico

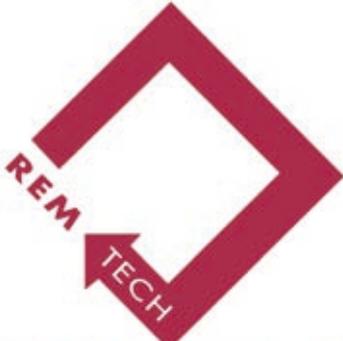
e divulgatore scientifico), vuol essere una testimonianza del contributo determinante dato da Liquori agli eventi di quel periodo, tra cui la fondazione dell'EMBO, concretizzatasi a Ravello nel 1963. Quivi fu eletto un Executive Council di 15 membri con Presidente Perutz e con Liquori e Buzzati-Traverso come rappresentanti italiani. Gli autori hanno voluto pubblicare questo libro a cinquant'anni dalla assegnazione del Premio Nobel a Ziegler e Natta. Con Natta e i suoi allievi Liquori collaborò per la formazione del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, con due delle otto Sezioni collocate a Napoli e dirette rispettivamente dallo stesso Liquori e da Paolo Corradini. Nel 2013 il CNR ha compiuto i 90 anni. Il capitolo 1 è dedicato a delineare il clima entusiasmante che si sviluppò a Napoli negli anni Sessanta e le resistenze che quel gruppo di docenti innovatori trovò nell'Accademia e nella politica cittadina, malgrado l'impegno del CNR. I capitoli 2, 3 e 4 sono rispettivamente dedicati alle figure di Liquori, Caianiello, Buzzati-Traverso, Monroy e al loro operare, che fece sì che Napoli diventasse un polo di attrazione internazionale con periodiche visite di premi Nobel e scienziati di altissimo livello. Questi capitoli descrivono l'idea di quel gruppo di creare una società della conoscenza che consentisse anche un rifiorire socio-economico della città e della regione. Ma descrive anche la rapida parabola discendente di quel sogno, man mano che le



difficoltà impedivano il decollo del progetto. Il capitolo 5 analizza come una classe dirigente, compromessa con il fascismo, fosse stata capace di riciclarsi e di creare i presupposti per una ripresa dell'Italia post bellica. In questo ambito viene messo a fuoco il ruolo politico-manageriale di Giordani con il Direttore della Banca d'Italia Menichella, nella politica di sviluppo del Meridione attraverso la Cassa del Mezzogiorno e la Svimez. Assieme ad Amaldi e Ippolito, Giordani promosse la politica nucleare italiana con la fondazione del CNRN e poi del CNEN e del Centro di Ispra. Il capitolo 6 descrive invece le origini del movimento universitario napoletano e le ragioni del suo contrasto sia con la vecchia accademia, sia con il gruppo dei rinnovatori, nel quadro della battaglia per la riforma e la democratizzazione dell'università. Nelle conclusioni è infine riportato il bilancio del lascito positivo di quel periodo con le attività attuali dei Dipartimenti delle Università campane e degli Istituti del CNR sorti in quell'epoca.

VINCENZO VITAGLIANO





# REMTECH

REMEDIATION TECHNOLOGIES

RemTech Expo, l'evento più specializzato in Italia sulle bonifiche dei siti contaminati e la riqualificazione del territorio, torna per l'ottava edizione alla **Fiera di Ferrara** dal **17 al 19 Settembre**.

Promuovere soluzioni tecnologicamente avanzate, individuare partner eccellenti, aprire la strada a nuovi mercati emergenti sul piano nazionale e internazionale, formare operatori esperti, condividere esperienze virtuose: sono queste le finalità della manifestazione e i punti di forza che fanno di RemTech una **fiera innovativa**, capace di coniugare l'esposizione di idee, prodotti, progetti e soluzioni con momenti dedicati all'approfondimento e all'incontro fra domanda e offerta.

L'**area espositiva**, altamente qualificata, presenterà anche quest'anno alla community di RemTech – imprese, amministrazioni, associazioni, istituzioni, professionisti, università, industria, comparto petrolifero e settore immobiliare – aziende, prodotti e servizi di eccellenza.

**Sessioni congressuali** con relatori affermati a livello internazionale, corsi di formazione permanente (tutti accreditati per l'aggiornamento professionale) per operatori, autorità e decision maker, incontri tecnici promossi dagli espositori, prove pilota e dimostrazioni scandiranno il programma della manifestazione, che si annuncia particolarmente ricco.

Le **parole chiave** di questa edizione sono: tecnologie, innovazione, casi applicativi, stato dell'arte, normativa, rischio, danno ambientale, sanità, sostenibilità, decom-

missioning, amianto, discariche, opportunità di business per le aziende sui principali mercati, nazionali e internazionali.

Un appuntamento di rilievo è quello con la seconda edizione della **RemTech Training School**, focalizzata sulle tecnologie innovative di bonifica, con la presentazione dei casi applicativi più interessanti da parte delle aziende e il coinvolgimento dei buyer stranieri più importanti.

Particolare attenzione è, inoltre, rivolta ai servizi alle imprese, tra i quali si segnala l'organizzazione di incontri bilaterali e tavole rotonde esclusive con **delegazioni straniere**, appositamente selezionate per creare e sviluppare occasioni di business.

**Premi** di laurea e di dottorato saranno assegnati nella giornata inaugurale agli estensori delle migliori tesi su un tema correlato alla bonifica di siti contaminati.

Due le **Sezioni speciali** di RemTech Expo: Coast Esonda Expo ([www.coastexpo.com](http://www.coastexpo.com)) sulla gestione e tutela della costa, il dissesto idrogeologico e la manutenzione del territorio, e Inertia ([www.inertiaexpo.com](http://www.inertiaexpo.com)), che riguarda i temi dei rifiuti inerti, degli aggregati naturali, riciclati e artificiali.

Due anche le importanti **novità** che contribuiscono a consolidare lo standing internazionale della manifestazione. In parallelo a RemTech si terranno, infatti, The Sustainable Remediation Conference 2014 ([www.sustrem2014.com](http://www.sustrem2014.com)) e l'International Symposium on Sediment Management I2SM ([i2sm.remtechexpo.com](http://i2sm.remtechexpo.com)).





Vecchie eccellenze e nuove frontiere della chimica italiana a due secoli dalla nascita di Raffaele Piria

## PROGRAMMA SCIENTIFICO

### Giovedì 29 maggio

#### Apertura lavori

9.00 - 10.30 Registrazione dei Partecipanti  
 10.30 - 11.00 Cerimonia di Apertura e Saluti Autorità  
 Dott. Saverio Festa - Pres. dell'Ordine dei Chimici della Calabria  
 Prof. Armando Zingales - Pres. Consiglio Nazionale dei Chimici  
 On. Prof. Giuseppe Scopelliti - Gov. Regione Calabria  
 On. Dott. Francesco Talarico - Pres. Cons. Regionale Calabria  
 On. Avv. Giovanni Nucera - Questore Pres. Consiglio Regionale  
 On. Dott. Giuseppe Raffa - Pres. Provincia di Reggio Calabria  
 Dott. Arcangelo Pirrello - Pres. Previdenza EPAP

11.00 - 11.30 *Letture magistrali - Raffaele Piria il Padre della Chimica Italiana*

Prof. Rosario Pietropaolo - Prof. Em. Università Reggio Calabria

11.30 - 12.30 *Il ruolo della Chimica per il Rilancio dell'Economia Italiana*

Coordina Dott. Saverio Festa

Intervengono

Dott. Lucio Dattola - Pres. Unioncamere Regione Calabria  
 Prof. Armando Zingales - Pres. Consiglio Nazionale dei Chimici  
 Prof. Massimiliano Ferrara - Docente presso Università Mediterranea ed Affiliata Researcher presso Università Bocconi

12.30 - 13.00 *Premiazione Vincitori del Concorso Chimica 2.0 - Catalizziamo la Crescita*

13.00 - 14.30 Light Lunch

#### I Sezione - la Chimica per lo sviluppo - Nuove Tecnologie

14.30 - 16.30

Chimica Motore dello Sviluppo Tecnologico

*Nuovi materiali, principi attivi - la gestione del know-how, brevetti, spin-off e trasferimento tecnologico. Innovazione e sviluppo industriale - le nuove applicazioni pratiche ed i nuovi campi di ricerca.*

Coordina Dott.ssa Maria Caterina Gallucci

Intervengono

Prof. Sebastiano Campagna - Docente Dip. Chimica Università di Messina  
 Prof. Giuseppe Chidichimo - Docente Dip. di Chimica, Università della Calabria  
 Prof. Alberto Credi - Docente Dip. di Chimica Università di Bologna  
 Prof. Antonino Licciardello - Docente Dip. Scienze Chimiche Università di Catania

16.30 - 18.00 *Tra Liberalizzazioni e Nuove Opportunità, i Professionisti alla Ripartenza per lo Sviluppo Economico e la Competitività del Nostro Paese.*

Intervengono

Presidenti dei Consigli Nazionali delle Professioni Tecniche

### Venerdì 30 maggio

#### II Sezione - la Chimica per l'Ambiente

09.00 - 11.00 *Il ruolo della Chimica nelle Tecnologie "Green" Le tecnologie "green" - processi, materiali, ricerca e sviluppo - Gli scenari futuri - professionisti, legislazione e competitività.*

Coordina Dott. Giuseppe Panzera

Intervengono

Dott. Oreste Piccolo - Coordinatore Green Chemistry Società Chimica Italiana

Prof. Stefano GREGO - Docente di Sostenibilità Ambientale presso Università della Tuscia di Viterbo

Dott. Claudio TORRISI - Esperto in Processi Industriali Green - Chimici Catania

11.00 - 13.00 *Comunicazioni Orali*

13.00 - 14.30 *Light Lunch*

14.30 - 16.00 *Chimica e Tecnologie per l'Ambiente e il Territorio*

*Le tecnologie e la professione per il controllo del territorio - aria, acqua, suolo e rifiuti - Enti di controllo, professionisti ed imprese nel rispetto normativo per lo sviluppo sostenibile dell'economia e dell'ambiente.*

Coordina Dott. Francesco Papaleo

Intervengono

Dott.ssa Sabrina Santagati - Direttore Generale ARPA Calabria

Dott. Tomaso Munari - Docente di tecnologie per l'ambiente Università di Genova

Dott. Luca Montanarella - Technical Project Manager Land Resources at European Commission

Dott. Giovanni Perego - Direttore UNICHIM - Ente federato UNI

16.00 - 17.00 *Comunicazioni Orali*

Test di Verifica ECM

### Sabato 31 maggio

#### III Sezione - la Chimica per la Salute

09.00 - 10.30 *Chimica, Nutraceutica ed Alimenti Funzionali* Ricerca, sviluppo ed applicazioni pratiche per alimenti con funzionalità specifiche per la prevenzione di patologie. Implicazioni legislative, economie di scala e trasferimento tecnologico alle imprese.

Coordina Dott.ssa Rosanna Adduci

Intervengono

Prof. Giovanni Sindona - Direttore Dip. Chimica UNICAL

Dott. Valter Ballantini - Esperto in Tecnologie, Professionista - Consiglio Nazionale Chimici

Prof. Ettore Novellino - Direttore Dip. Chimica Farmaceutica Università degli Studi di Napoli

Prof. Sebastiano Andò - Direttore del Dip. di Farmacia e Scienze della Salute e della Nutrizione, Università della Calabria

Avv. Ezio Pizzi - Presidente Consorzio di Tutela del Bergamotto

10.30 - 12.20 *Comunicazioni Orali*

10.30 - 13.00 *Sessione parallela*  
 Riunione dei Presidenti degli Ordini dei Chimici Territoriali

12.40 - 13.20 *Sessione Poster per Tutte le Tematiche*

13.20 - 15.00 *Light Lunch*

15.00 - 16.30 *Chimica, Tossicologia ed Antidoping - la Nuova Sfida*

*Sofisticazioni, nuove droghe, tossicologia - ricerca, legislazione e casi pratici sulle novità per la lotta agli abusi e al doping.*

Coordina Dott. Alessandro Teatino

Intervengono

Prof. Dario D'Ottavio - Dir. Chimica Analitica e Tossicologia Ospedale S. Camillo - Roma

Prof. Marco Vincenti - Dir. Centro Regionale Antidoping A. Bertinaria - Torino

Ten. Col. Sergio Schiavone - Com. Rep. Investigazioni Scientifiche Carabinieri - Messina

Dott. Alessandro Teatino - Professionista Esperto in Tossicologia - Ordine dei Chimici della Calabria

16.30 - 17.30 *Comunicazioni Orali*

Test di Verifica ECM

**Chiusura lavori**

#### Info e

#### Registrazione

PROMO dea srl

Piazza Serravalle, 9

88100 Catanzaro

tel/fax 0961 721155 - 722253

e-mail

info@chimica2punto0.it

# XVI CONGRESSO NAZIONALE DEI CHIMICI

Palazzo Campanella - REGGIO CALABRIA 29-30-31 maggio 2014



CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI  
PRESSO IL MINISTERO DELLA GIUSTIZIA



**catalizziamo la crescita**

Con il Patrocinio di



UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



Università degli Studi di Messina



Consiglio regionale della Calabria



ASSOCIAZIONE ANASSILAOS

Sponsor



Agilent Technologies



Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®



Chembios

Laboratorio di analisi chimica  
Chimica, Microbiologica e Ricerca per Materiali  
e in collaborazione con il Dipartimento di Chimica e Fisica

## CFP - Crediti Formativi Professionali

La partecipazione al Congresso vale il riconoscimento di 25 CFP complessivi per gli iscritti all'Ordine dei Chimici, assegnati nel seguente modo: 8 CFP per il 29 maggio; 8 CFP per il 30 maggio; 9 CFP per il 31 maggio.

## ECM - Educazione Continua in Medicina

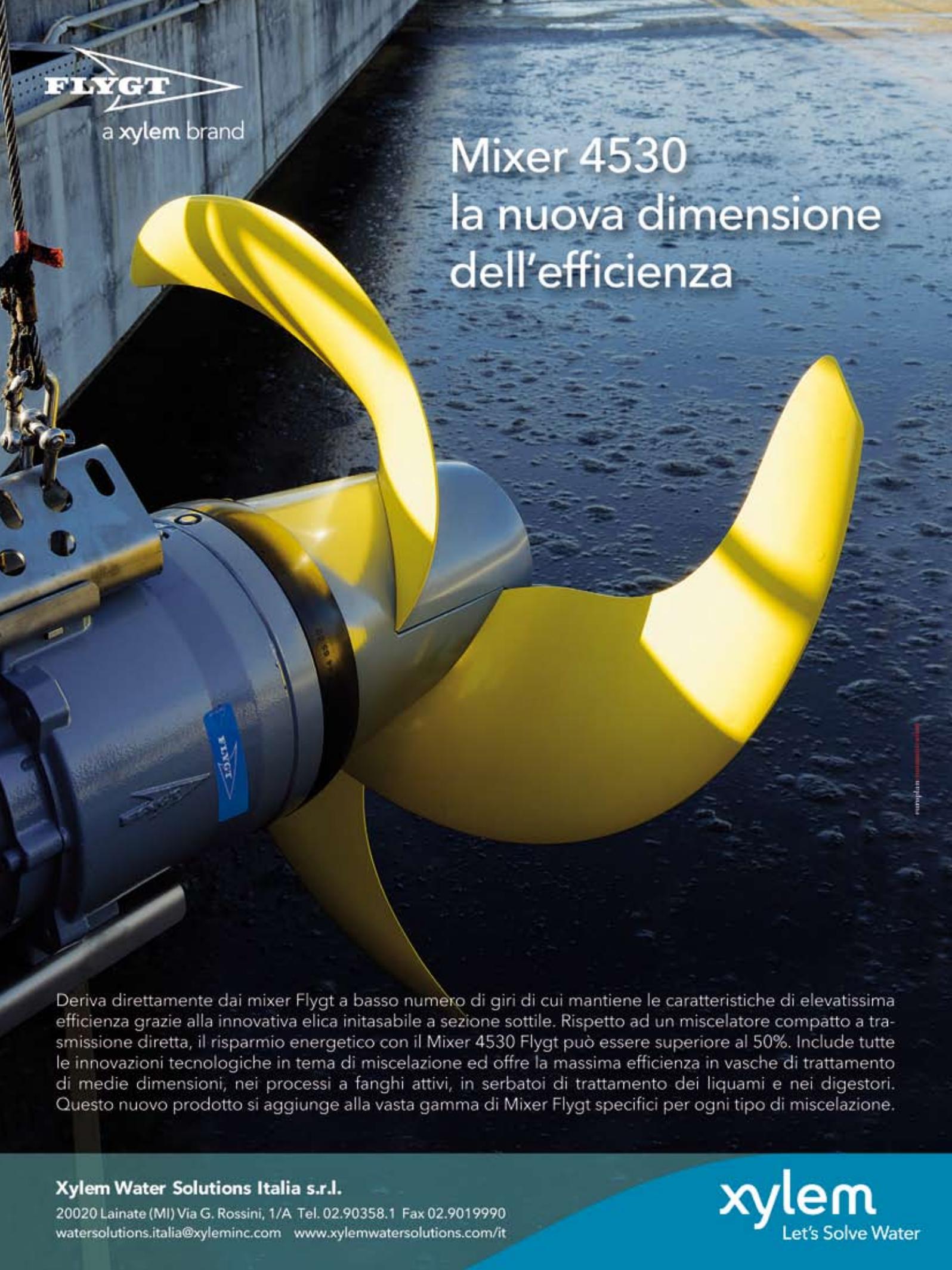
9 crediti ECM per il 30 maggio 2014 per: Chimici, Farmacisti, Biologi, Tecnici della prevenzione nell'ambiente e nei luoghi di lavoro.

6,8 crediti ECM per il 31 maggio 2014 per: Chimici, Farmacisti, Biologi, Tecnici della prevenzione nell'ambiente e nei luoghi di lavoro.

Medici di base e Medici con le seguenti specializzazioni: Biochimica Clinica, Farmacologia, Igiene degli alimenti e della nutrizione, Igiene, Epidemiologia e Sanità pubblica; Malattie metaboliche e Diabetologia, Scienza dell'alimentazione e dietetica.

graphic by www.giovannacaminiti.it

website: [www.chimica2punto0.it](http://www.chimica2punto0.it)



**FLYGT**

a xylem brand

# Mixer 4530

## la nuova dimensione dell'efficienza

Deriva direttamente dai mixer Flygt a basso numero di giri di cui mantiene le caratteristiche di elevatissima efficienza grazie alla innovativa elica initalabile a sezione sottile. Rispetto ad un miscelatore compatto a trasmissione diretta, il risparmio energetico con il Mixer 4530 Flygt può essere superiore al 50%. Include tutte le innovazioni tecnologiche in tema di miscelazione ed offre la massima efficienza in vasche di trattamento di medie dimensioni, nei processi a fanghi attivi, in serbatoi di trattamento dei liquami e nei digestori. Questo nuovo prodotto si aggiunge alla vasta gamma di Mixer Flygt specifici per ogni tipo di miscelazione.

**Xylem Water Solutions Italia s.r.l.**

20020 Lainate (MI) Via G. Rossini, 1/A Tel. 02.90358.1 Fax 02.9019990  
watersolutions.italia@xylem.com www.xylemwatersolutions.com/it

**xylem**  
Let's Solve Water