

# Struttura del legame perossidico: flessibilità, chiralità e implicazioni protobiologiche

Federico Palazzetti, Concetta Caglioti, Andrea Lombardi, Gaia Grossi

# Abstract

Experimental techniques and interpretive tools of modern physical chemistry have been applied, during the years, to the broad issue of the specificity of molecular chirality. This topic has exceeded the scope of chemical investigation and is now a central argument in physical and biological sciences. In this account, we consider theoretical studies concerning the specific case of hydrogen peroxide, the simplest chiral molecule, recently found in interstellar spaces, and the more general case of the O – O bond, of high biological and proto-biological interest: relevant ongoing experiments will be described. In the appendix, we will outline the theme of the origin of chiral specificity that characterizes life in our planet and the high enantiomeric selectivity of the processes, which involve the most important biological molecules. These are among the most interesting phenomena in nature, not only for basic investigation, but also for the implications in the techniques of chiral recognition and asymmetric synthesis in organic, industrial and pharmaceutical chemistry, which provide important benefits both from a social and an economical point of view.

## 1. Introduzione

Testimonianze nella storia, che riflettono la curiosità umana circa le relazioni di simmetria tra un oggetto e la sua immagine speculare, possono essere rintracciate nelle arti e nelle scienze sin dalla nascita delle civiltà. Il XIX secolo ha proposto un incredibile numero di studi,

inclusa una pietra miliare della chimica: la scoperta di Pasteur della selettività chirale a livello molecolare. Nel XX secolo, è stato fortemente evidenziato il fatto che la selettività chirale governa la chimica e le molecole biologicamente attive, come gli amminoacidi, i peptidi, gli enzimi, le proteine, il DNA, l'RNA e gli zuccheri. Numerose ipotesi sono state proposte per spiegare l'origine della discriminazione chirale, anche se finora nessuna ha ottenuto un consenso unanime (vedi ad esempio Aquilanti et al., 2006, 2008, 2011a e 2011b, Palazzetti et al., 2012, Matteson et al., 2001, Rikken et al., 2000, Ribò et al., 2001, Ray et al., 1999, Quack 2002, Caglioti et al., 2013). A livello elementare, ad esempio, i fisici hanno scoperto che la selettività chirale si manifesta solo nelle forze nucleari deboli. Tuttavia, queste interazioni sono considerate irrilevanti in chimica (Faglioni et al., 2005). Un'ipotesi alternativa si basa su motivazioni di tipo stereo-dinamico: intensi campi di forza chirali presenti nell'universo (ad esempio i vortici) potrebbero aver dato luogo a processi enantioselettivi. A questo proposito sono in fase di studio fenomeni di allineamento e orientazione molecolare accompagnati a processi fotochimici e collisionali su molecole chirali (Palazzetti et al., 2013). Il fatto che in un contesto biologico, la distinzione tra le molecole e la loro immagine speculare sia di fondamentale importanza, fa sì che la comprensione di questo fenomeno rappresenti una delle sfide più importanti per la scienza di questo secolo.

Nell'ambito della chimica prebiotica, l'acqua ossigenata o perossido di idrogeno, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, riveste un ruolo molto interessante, in quanto è la molecola chirale più semplice (Barreto et al., 2007). L'interesse verso i perossidi in genere è dovuto inoltre alla natura peculiare del legame O – O, che ha una profonda rilevanza in vaste aree della ricerca, come la chimica biologica e la chimica dell'atmosfera (vedi Maciel et al., 2007 e riferimenti all'interno). Negli ultimi anni, molti studi sono stati indirizzati alla comprensione del controllo di reazioni coinvolte in fenomeni di forte impatto ambientale, come ad esempio le piogge acide e la diminuzione dello strato di ozono. In entrambi i casi è stato osservato il coinvolgimento dei perossidi e dei corrispondenti radicali. Questi composti sono attualmente in fase di studio, sia dal punto di vista teorico che sperimentale e tra questi, una posizione rilevante è occupata proprio dalla specie più semplice: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (vedi ad esempio Barreto et al., 2010). Il perossido di idrogeno è infatti tra i più noti ossidanti dell'anidride solforosa, SO2, attraverso cui si forma

l'acido solforico nelle nuvole. Tornando all'interesse per l'origine della discriminazione chirale e alla stereo-dinamica in particolare, il perossido d'idrogeno, e con esso tutta la classe dei perossidi, è stato classificato come *floppy molecule*, molecola flessibile, per via del moto torsionale attorno al legame O – O. La natura flessibile di questa molecola pone l'attenzione sull'interessante questione della dinamica attorno al modo fortemente anarmonico associato con la torsione del legame O – O. È proprio questo moto torsionale che conferisce la chiralità a questa classe di molecole. Sono da considerarsi *floppy molecules* anche molecole che non contengono necessariamente il legame O – O, ma nelle quali risulta attivo il moto torsionale. Ne sono un esempio i persolfuri, caratterizzati dal legame S – S: la molecola più semplice è il persolfuro d'idrogeno H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Maciel *et al.*, 2008, di cui forniremo degli esempi.

In questa rassegna presenteremo studi teorici e computazionali eseguiti dal nostro gruppo di ricerca, che hanno come oggetto principalmente il perossido di idrogeno e i processi chirali ad esso legati, e per completezza, anche altre molecole appartenenti alla categoria dei perossidi ed il persolfuro di idrogeno. Verrà inoltre illustrato un esperimento di arricchimento enantiomerico in una miscela racemica di un alogenuro alchilico chirale, una molecola flessibile, in fase gassosa attraverso moti rototraslatori (vortici) indotti da pompe turbomolecolari, Lee *et al.*, 2004 (vedi anche Aquilanti *et al.*, 1994, 1995, 1997 e Lombardi *et al.*, 2011).

Nell'articolo, dopo la rappresentazione della superficie di energia potenziale dei sistemi perossido di idrogeno – atomi di gas nobile (sezione 2), sono riportate generalità e relativi risultati sull'ottimizzazione delle geometrie molecolari e profili torsionali dei perossidi e dei persolfuri (sezione 3); viene quindi trattata la manifestazione della chiralità in seguito a processi collisionali che coinvolgono il perossido di idrogeno e il persolfuro di idrogeno (sezione 4). Segue la presentazione di due studi teorico-computazionali del perossido di idrogeno nei nanotubi di carbonio e negli aggregati di acqua (sezione 5). Alle conclusioni (sezione 6) fa seguito un'appendice sull'evoluzione chimica e l'origine della specificità chirale al fine di fornire al lettore un quadro completo del contesto protobiologico.

# 2. Rappresentazione di superfici di energia potenziale di sistemi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-atomi di gas nobile

Il sistema  $H_2O_2$ -atomo di gas nobile costituisce un caso esemplare di interazione con possibile cambio di chiralità: il moto torsionale che caratterizza la molecola è tale da determinarne il passaggio da una forma enantiomerica all'altra. Uno studio sperimentale tramite fasci molecolari di un sistema di questo tipo è ancora lontano dalla realizzazione. In questa sezione riportiamo il metodo di costruzione di una superficie di energia potenziale che consente di eseguire studi di dinamica, attraverso la simulazione di traiettorie classiche.

Il perossido d'idrogeno viene trattato come una molecola rigida, ad eccezione del modo torsionale attorno al legame O – O. La descrizione dei modi interni di  $H_2O_2$  avviene attraverso la rappresentazione locale ortogonale, che si è dimostrata utile in simulazioni di dinamica molecolare. In questa rappresentazione, la torsione attorno al vettore, che unisce il centro di massa ai due radicali OH (Fig. 1), riproduce accuratamente il cammino di reazione adiabatico per isomerizzazioni con cambiamento di chiralità, seguendo il profilo energetico torsiona-le dalla geometria di equilibrio attraverso le barriere che portano alle geometrie *cis* e *trans*.

### 2.1. Coordinate

La posizione dell'atomo di gas nobile (Fig. 1) rispetto alla molecola  $H_2O_2$  è espressa in termini di coordinate sferiche polari  $r = (r, \alpha, \beta)$ , dove r è la distanza dell'atomo di gas nobile dal centro di massa della molecola, mentre gli angoli  $\alpha$  e  $\beta$  sono rispettivamente l'azimuth ( $0 \le \alpha < 2\pi$ ) e l'altezza ( $0 \le \beta \le \pi$ ). La molecola è collocata in un sistema di assi cartesiani *xyz* e l'origine coincide con il centro di massa. A tal proposito, si sottolinea che il centro di massa di una molecola flessibile è istantaneo e dipende dal valore dell'angolo diedro  $\gamma$ , ( $0 \le \gamma < 2\pi$ ). Maciel *et al.* (2006) dimostrano che la miglior descrizione del moto torsionale attorno al legame O – O è data dalla rotazione dei due radicali OH attorno al vettore di Jacobi che unisce i due centri di massa, piuttosto che attorno all'asse del legame O – O. Definiamo infine tre geometrie rappresentative che corrispondono a quella di

equilibrio (per il perossido di idrogeno è  $\gamma = 112,54^{\circ}$ ), *cis* ( $\gamma = 0^{\circ}$ ) e *trans* ( $\gamma = 180^{\circ}$ ).

### 2.2. Potenziale e simmetrie

Il potenziale che descrive il sistema atomo*–floppy molecule* dipende dalle tre coordinate angolari e dalla distanza (vedi paragrafo precedente) e per essa valgono le seguenti proprietà di simmetria:

$$V(r; \alpha, \beta, \gamma) = V(r; -\alpha, \beta, -\gamma) = V(r; -\alpha, \pi - \beta, \gamma) = V(r; \alpha, \pi - \beta, -\gamma)$$
(I)

La forma analitica della superficie di potenziale che viene costruita può essere partizionata come somma di due contributi:

$$V(r; \alpha, \beta, \gamma) = V_{ext}(r; \alpha, \beta) + V_{int}(r; \gamma)$$
<sup>(2)</sup>

dove il termine  $V_{ext}$  tiene conto delle interazioni dipendenti dalla relativa distanza e orientazione atomo–molecola, mentre  $V_{int}$  è il termine intramolecolare e dipende dalla distanza *r* e dall'angolo diedro.

La varietà topologica compresa dagli angoli  $\alpha, \beta \in \gamma$  è isomorfa con la sfera tetradimensionale S<sup>3</sup>. La funzione di energia potenziale (equazione I) può essere pertanto sviluppata in una serie di appropriate funzioni angolari moltiplicate per i loro coefficienti. Una base ortonormale completa adatta a questo scopo è quella costituita dalle funzioni D-Wigner, che dipendono dai tre angoli di Eulero e che hanno lo stesso dominio degli angoli  $\alpha, \beta \in \gamma$ . Queste funzioni sono in genere complesse, ma possono essere opportunamente combinate per dare funzioni reali, le cosiddette armoniche ipersferiche  $R^{\mu}_{MM'}$ . La superficie di energia potenziale sarà quindi espressa come sviluppo di armoniche ipersferiche reali:

$$V(r;\alpha,\beta,\gamma) = \sum_{\mu,M,M'} v^{\mu}_{MM'}(r) R^{\mu}_{MM'}(\alpha,\beta,\gamma)$$
(3)

Dove  $v^{\mu}_{MM'}(r)$  sono i momenti dello sviluppo. (Per approfondimenti sulla combinazione di funzioni D–Wigner al fine di ottenere armoniche ipersferiche vedi Barreto *et al.*, 2007, Maciel *et al.*, 2008 e Palazzetti *et al.*, 2011; per altre applicazioni vedi Barreto *et al.*, 2011, 2012).

### 2.3. Configurazioni limite

I momenti dello sviluppo del potenziale non sono noti; possono essere tuttavia determinati attraverso la risoluzione di un sistema di *n* equazioni lineari in *n* incognite. A tal proposito è necessario scegliere un certo numero di configurazioni, cioè sistemi atomo–molecola per cui sono stati definiti i valori di  $\alpha$ ,  $\beta \in \gamma$  e il cui potenziale è noto (ad esempio, può essere determinato tramite calcoli *ab initio*). Tali configurazioni sono dette *configurazioni limite* o *leading configurations*.

La scelta delle configurazioni limite si basa su considerazioni delle caratteristiche geometriche e di simmetria dei sistemi. Si considerano tre geometrie significative per il perossido di idrogeno (vedi Sezione 2.1): la geometria all'equilibrio (112,54°), la geometria *trans* (180°) e la geometria *cis* (0°). Per ognuna di queste geometrie vengono definite quattro diverse orientazioni atomo–molecola e precisamente:  $\beta = 90^{\circ}$  con  $\alpha = 0^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$  e 180°, e  $\beta = 0^{\circ}$  con  $\alpha$  indeterminato. Nella Fig. 2 sono riportati a titolo esemplificativo dei profili della superficie di energia potenziale per il sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Ar; a sinistra sono visibili le barriere *cis* e *trans* e le buche di potenziale relative ai due enantiomeri all'equilibrio, a destra sono evidenziati i minimi relativi alle configurazioni con  $\beta = 90^{\circ}$  e  $\alpha = 0^{\circ}$  in un caso e  $\alpha = 180^{\circ}$  nell'altro.

### 3. Derivati dei perossidi e persolfuri

L'importanza biologica del legame perossidico, congiuntamente al moto torsionale attorno al suo asse che conferisce la chiralità, ha motivato una serie di studi estesi ai derivati dei perossidi e al persolfuro di idrogeno,  $H_2S_2$ , il cui moto torsionale, a differenza dei perossidi, coinvolge il legame persulfidico S – S. Maciel *et al.* (2007a) nelle Tabelle I e II riportano i risultati di una serie di calcoli quantomeccanici eseguiti tramite la Teoria del Funzionale di Densità (DFT) con set di base (B3LYP//6-3IG++3df,3pd) utilizzando come software il pacchetto Gaussian. Nella Tabella I sono riportati i risultati relativi a lunghezze e angoli di legame, energie e momenti di dipolo delle geometrie all'equilibrio di molecole del tipo ROOR', dove R=H o un gruppo alchilico. Il parametro geometrico più rilevante è l'angolo diedro. La sua determinazione ha una storia lunga e controversa, dovuta a discrepanze tra dati sperimentali e teorici (vedi Maciel *et al.*, 2007 a e 2007 b e i riferimenti all'interno), portando di conseguenza a incertezze anche nel calcolo di proprietà quali il momento di dipolo. Nella Tabella II sono inoltre riportati i dati geometrici, le energie e i momenti di dipolo relativi alle geometrie *cis* e *trans*. Tra i risultati più rilevanti si può osservare che la lunghezza del legame O – H resta praticamente immutata sia cambiando il sostituente *R'*, sia variando l'angolo di torsione  $\gamma$ . Per quanto riguarda il legame O – C le variazioni più sensibili sono state osservate per il perossido di dimetile e il *tert*-butil idroperossido. Nella Fig. 3, sono riportati a titolo illustrativo i profili torsionali dei perossidi studiati: perossido di idrogeno, metilidroperossido (CH<sub>3</sub>OOCH<sub>3</sub>) e perossido di dietile (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Il persolfuro di idrogeno è stato anch'esso oggetto di studi di tipo quanto meccanico (Maciel 2008). Come per i derivati dei perossidi, sono stati calcolati i dati strutturali, l'energia e il momento di dipolo per la geometria all'equilibrio e quelle in corrispondenza delle barriere *cis e trans*. Inoltre sono state costruite superfici di energia potenziale per i sistemi  $H_2S_2$  tramite lo sviluppo ipersferico, analogamente a quanto fatto per il perossido di idrogeno (vedi Sezione 2). Queste superfici di energia potenziale sono state in seguito utilizzate per il calcolo di traiettorie classiche nella simulazione di collisioni atomomolecola, come descritto più in dettaglio nella prossima sezione.

# 4. Simulazione di collisioni orientate: $H_2O_2$ -gas nobile e $H_2S_2$ -gas nobile

Il controllo spaziale dell'orientazione molecolare si rivela di fondamentale importanza nella manifestazione di effetti chirali. I processi collisionali, che coinvolgono molecole chirali orientate, portano a fenomeni di discriminazione chirale anche nel caso in cui il "proiettile" è non chirale. Come conseguenza si ha pertanto che una coppia di enantiomeri può dare fenomeni distinti anche in caso di interazione con luce non polarizzata o di collisione con atomi. In questa sezione riportiamo il caso di simulazioni di dinamica molecolare che riproducono collisioni elastiche tra atomo di gas nobile– $H_2O_2$  e atomo di gas nobile– $H_2S_2$  (Lombardi *et al.*, 2010). Le simulazioni sono eseguite sulla superficie di energia potenziale descritta nella Sezione 2. In questo caso le molecole si trovano congelate nella loro geometria di equilibrio.

Una sezione d'urto direzionale può essere definita come la proprietà *P*, determinata da traiettorie, che un dato evento *i* ha di avvenire in una collisione atomo–molecola ad energia *E*, parametro d'urto *b*, angoli  $\alpha$ ,  $\beta \in \gamma$ ,

$$P_i(E, b, \alpha, \beta, \gamma, \nu, j) = \frac{N_i}{N'}$$
(4)

dove v e j sono gli stati roto–vibrazionali del rotore semirigido,  $N_i$ è il numero di volte che l'evento *i* viene rilevato nelle traiettorie collisionali, ed N è il numero totale di traiettorie. La sezione d'urto si ottiene integrando sul parametro d'urto *b* 

$$\sigma(E,\alpha,\beta,\gamma,\mathbf{v},j) = 2\pi \int_{b=0}^{b=b_{max}} P_i(E,b,\alpha,\beta,\gamma,\mathbf{v},j) b db$$
(5)

che dipende dagli stati molecolari interni e dagli angoli d'orientazione e in cui bmax è il parametro d'urto massimo. Si definisce inoltre la funzione, detta angolo di *scattering*,  $\Theta(\Phi; E, b\alpha, \beta, \gamma, v, j)$  che rappresenta l'angolo che si osserverebbe in una collisione orientata per determinati valori di energia *E*, parametro d'urto *b*, angoli  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e stati interni *v* e *j*. L'angolo  $\Phi$  (Fig. 4) è un angolo azimutale, che comprende la corona circolare tra  $b \in b + db$  e il cui centro è il centro di massa della molecola ed è perpendicolare al vettore velocità iniziale dell'atomo. Questo angolo è necessario per identificare il punto di intersezione tra la direzione iniziale dell'atomo e la corona circolare. In questo caso  $\Phi$  seleziona tutte le possibili posizioni iniziali dell'atomo di gas nobile e le velocità, consistenti con il valore del parametro d'urto e gli angoli  $\alpha$  e  $\beta$ . La funzione  $\Theta$  può essere calcolata dalle traiettorie, in funzione dell'angolo  $\Phi$  per diversi enantiomeri. Dall'angolo di scattering si può formalmente ottenere la sezione d'urto differenziale  $\Theta(\Phi; E, b, \alpha, \beta, \gamma, v, j)$  per collisioni orientate:

$$I_{\alpha,\beta}^{\nu,j}(\Theta,E) = 2\pi \times \int_{b=0}^{b=b_{max}} \int_{0}^{2\pi} \int_{\gamma+1}^{\gamma-1} \Theta(\Phi;E,b,\alpha,\beta,\gamma,\nu,j) b db d\Phi db \quad (6)$$

dove l'integrazione avviene su b,  $\Phi e \gamma$ , tra i *classical turning points* del moto torsionale interno delle molecole,  $\gamma + \gamma -$ . Inoltre, si può considerare la probabilità di *scattering* (Equazione 4) ad un dato valore di  $\Theta$ , energia *E*, parametro d'urto *b*, e angoli  $\alpha e \beta$ , integrando la funzione  $\Theta(\Phi; E, b, \alpha, \beta, \gamma, v, j)$  su  $\Phi$ :

$$P_{\Theta}(E; b, \alpha, \beta, \gamma, v, j) = \int_{0}^{2\pi} \Theta(\Phi, E, b, \alpha, \beta, \gamma, v, j) d\Phi$$
(7)

Questa procedura può essere estesa, generalizzando la funzione  $\Theta$ a una funzione bidimensionale, definendo la direzione di rinculo, definita dagli angoli polari  $\theta \in \phi$  come funzione dell'angolo  $\Phi$ , per una data collisione ad energia *E*, parametro d'urto *b* e per un dato valore degli stati roto-vibrazionali.

Nella Fig. 4 sono riportati a titolo esemplificativo i risultati di simulazioni di collisioni tra Ar e i due enantiomeri del perossido di idrogeno. Il risultato mostra come l'atomo di gas nobile collidendo con le due forme speculari orientate da diversi valori di  $\Theta$  in funzione dell'angolo di *scattering*  $\Phi$ .

### 5. Altre applicazioni

#### 5.1. Nanotubi

I nanotubi di carbonio sono una forma allotropica, come ad esempio il fullerene, e sono costituiti da una nanostruttura cilindrica. La capacità di intrappolare al loro interno delle specie chimiche, rende i nanotubi degli ottimali "recipienti" di reazione. In questa sezione vedremo un esempio applicato al moto torsionale di  $H_2O_2$  (Ramachandran *et al.*, 2009).

L'orientazione relativa della specie ospite all'interno del nanotubo di carbonio rappresenta un fattore molto importante per le interazioni della specie ospite con altre specie e per la sua reattività. Nel caso del perossido di idrogeno sono state prese in considerazione due particolari orientazioni: quella con il legame O – O parallelo all'asse del nanotubo (i) e quella in cui il legame O – O è perpendicolare (ii). Quest'ultimo caso è stato suddiviso in due categorie: nella prima i legami O – H puntano verso l'apertura del tubo, quando  $H_2O_2$  si trova nella geometria *cis* (ii.a), mentre nella seconda i legami O - H puntano verso la superficie della gabbia (ii.b). Le orientazioni vengono chiamate rispettivamente AT, PTA e PTP. In tutti e tre i casi il legame O - O coincide con il centro del nanotubo e il legame O - H può essere orientato in tutte le direzioni, tranne che per la struttura PTA.

Nella Fig. 5 sono riportate alcune geometrie relative alle orientazioni discusse sopra. In particolare, il ruolo dell'interazione O – H —  $\pi$ , dove per  $\pi$  si intende il legame C = C nel nanotubo, è determinante per il moto della specie ospite nel nanotubo. Una simile interazione è possibile anche per legami del tipo N – H, F – H e Cl – H.

A causa di queste interazioni, la specie ospite può essere intrappolata nel nanotubo. Il moto può essere determinato anche da variazioni di polarizzabilità, tramite solventi o applicazione di campi elettrici.

### 5.2. Aggregati di perossido di idrogeno-acqua

Il perossido di idrogeno, a causa del suo potere ossidante, è coinvolto in molti processi chimici e biologici, tra cui le reazioni nell'atmosfera, i processi fotodissociativi, la regolazione del metabolismo nelle piante, la trasmissione dei segnali cellulari in risposta a stress ossidativo e la fotosintesi (vedi ad es. Aquilanti 2010). Il perossido di idrogeno gioca inoltre un ruolo fondamentale nel ciclo dell'acqua nei cloroplasti. La presenza di ossidanti reattivi nella cellula comporta inoltre significativi cambiamenti nelle proprietà elettroniche. Studi teorici su aggregati (cluster) di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O hanno permesso di determinare le differenze soprattutto nelle energie di eccitazione e ionizzazione che si hanno rispetto ad aggregati H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O (per informazioni sul calcolo e risultati vedi Ferreira et al., 2011). I risultati più importanti riguardano la differenza tra le energie di prima eccitazione degli aggregati  $H_2O_2(H_2O)_{1-6} e(H_2O)_{1-7}$ ; in particolare la presenza di perossido di idrogeno porta a uno spostamento verso il rosso (red-shift) di 1,2-1,5 eV, dovuto all'energia di eccitazione del monomero di acqua in fase gassosa. Questo spostamento sembra essere un segno distintivo della natura locale della prima energia di eccitazione di HOOH, che non dipende in maniera significativa dalle dimensioni dell'aggregato, un dato in contrasto con lo spostamento verso il blu (ca. 0,6 eV) dell'energia di prima eccitazione di piccoli aggregati di acqua (n = I-6) relativa alla molecola d'acqua in fase gassosa. La ionizzazione

degli aggregati di acqua e perossido di idrogeno–acqua portano al trasferimento protonico e alla formazione di OH<sup>-</sup>, OOH<sup>-</sup> e  $H_3O^+$ . Di conseguenza, negli aggregati ionizzati vengono osservati importanti riarrangiamenti strutturali ed elettronici quando vengono confrontati con specie neutre.

Nella Fig. 6 sono riportate le isosuperfici che rappresentano le differenze di densità elettronica tra il primo stato eccitato e lo stato fondamentale di HOOH e aggregati di perossido di idrogeno legati a 1, 2 e 4 molecole di acqua. I risultati per le differenze di densità elettronica mostrano che la prima eccitazione può essere associata a una transizione localizzata ( $\sigma^* \leftarrow n$ ) che coinvolge il doppietto elettronico dell'ossigeno nell'HOOH, ad indicare che le energie di eccitazione negli aggregati di perossido di idrogeno–acqua non dipendono in modo significativo dalla dimensione dell'aggregato (per approfondimenti vedi Ferreira *et al.*, 2011).

### 6. Applicazioni sperimentali. Chiralità nei vortici, eccesso enantiomerico indotto da moti macroscopici roto-traslazionali

In questa sezione saranno riportati esempi di come i moti rototraslazionali possono indurre discriminazione enantiomerica (Lee *et al.*, 2004 e 2011, Su *et al.*, 2013). Questi moti e più specificamente i vortici sono riconosciuti da molto tempo come campi di forza chirali. In fase liquida sono stati osservati processi di discriminazione chirale nella formazione di aggregati di porfirine achirali, sebbene ci siano state delle controversie sul meccanismo molecolare di generazione chirale.

Esperimenti recenti hanno dimostrato l'induzione della chiralità a livello molecolare attraverso moti roto-traslatori macroscopici. Le misure vengono effettuate in fase gassosa e rappresentano un punto cruciale nella comprensione di come si generi chiralità attraverso i vortici a livello di singola collisione. Nella Fig. 7 è riportato lo schema dell'apparato sperimentale. Una radiazione laser polarizzata linearmente passa attraverso una cella di flusso. L'intensità della radiazione viene rilevata da un fotomoltiplicatore dopo essere stata modulata attraverso un modulatore di Faraday e quindi analizzata tramite un polarizzatore lineare. La cella di flusso è costituita da una tubazione di acciaio inossidabile a ciclo chiuso in cui vengono utilizzate alternativamente due pompe con caratteristiche simili, ma con moto a vite di senso opposto: destrorso e sinistrorso.

Nella Fig. 7 sono riportate le misure degli angoli di rotazione ottica del rotamero chirale (floppy molecule) 1-bromo-2-cloroetano (BrCH2CH2Cl) in varie porzioni di argon indotto dai moti della pompa di tipo sinistrorso e destrorso. La pressione iniziale totale del sistema è stata posta a un valore costante di 2,67 mbar per la pompa destrorsa e 2,0 mbar per la pompa sinistrorsa. Le due frecce riportate nella Fig. 7 con le scritte on e final indicano rispettivamente il momento in cui la pompa è stata messa in funzione e il momento finale in cui la pompa ha raggiunto un regime stazionario di velocità rotazionale. Il pannello di sinistra mostra che le rotazioni ottiche positive sono state osservate con la pompa destrorsa e il pannello di destra mostra al contrario che, con la pompa sinistrorsa, sono state osservate rotazioni ottiche negative. Aumentando la pressione parziale dell'1-bromo-2cloroetano, il segnale di rotazione ottica aumenta fino a raggiungere un massimo. Ulteriori aumenti della pressione ridurrebbero il segnale drasticamente, fino a determinarne lo spegnimento. Effetti simili sono stati ottenuti anche per l'1-cloropropnano (CH3CH2CH2Cl), l'1, 1, 2-triclorotrifluoroetano (ClCF2CCl2F) e l'1,1-dicloropropano (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>) in diversi buffer gas come He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, Ar e CO<sub>2</sub>.

### 7. Conclusioni

Il tema della specificità chirale sta ottenendo un interesse crescente: da argomento specifico della chimica fisica moderna ha assunto un carattere interdisciplinare che coinvolge le maggiori branche della scienza. I motivi che suscitano tale interesse sono molteplici e vanno dallo studio delle cause che ne hanno determinato l'origine, la cui soluzione appare essere ancora lontana, alle possibili applicazioni in aree specifiche della chimica, quali il settore industriale e farmacologico.

In questo articolo abbiamo riportato studi teorici riguardanti il perossido di idrogeno, la più semplice molecola chirale, che è stata recentemente individuata negli spazi interstellari, in particolare sono state eseguite simulazioni di dinamica molecolare che hanno messo in risalto l'importanza dell'orientazione per evidenziare gli effetti chirali in fenomeni di collisione. Sono stati trattati anche i derivati perossidici e il persolfuro di idrogeno, caratterizzato dal legame S – S, la cui importanza è rilevante sia dal punto di vista biologico che protobiologico.

È stato infine riportato lo stato dell'arte degli esperimenti riguardanti l'induzione di eccessi enantiomerici tramite moti macroscopici roto–traslazionali. Pompe turbomolecolari possono infatti indurre vortici in senso orario o antiorario, capaci di favorire nei rotameri chirali moti torsionali verso una delle due forme enantiomeriche.

### Appendice. Scenari di evoluzione chimica e ruolo della chiralità

L'evoluzione chimica dell'universo comincia nei primi istanti dopo il Big Bang, con la cosiddetta nucleosintesi primordiale, in cui si verifica la formazione dei primi e più leggeri elementi: idrogeno, elio, deuterio, litio e berillio. La fase successiva avviene più tardi diverse centinaia di milioni di anni, con la formazione delle prime protostelle e l'inizio delle reazioni di fusione nucleare. È in questa fase che cominciano a formarsi elementi più pesanti, come il carbonio e l'ossigeno. L'evoluzione della stella, in base alla sua massa, determina quindi la formazione di elementi più pesanti, fino al ferro e, conseguentemente, il collasso del nucleo causato dalle forze gravitazionali porta alla formazione di supernovae e alla sintesi dei metalli pesanti (vedi per esempio Clayton, 1968). Questo breve excursus non ha la pretesa di riassumere in maniera esauriente i processi che hanno portato alla formazione degli elementi, tuttavia permette di introdurre una seconda teoria, la "chemiosintesi", che si colloca nella fascia temporale in cui si sono formati tutti gli elementi e, nel nostro pianeta, addirittura le prime e più semplici molecole. Più precisamente, è la fase in cui si formano i precursori delle molecole che avranno un ruolo nei processi biologici. Occorre sottolineare che le teorie sull'origine della vita sono molte e in alcuni casi contrastanti; in questa appendice tratteremo quella più attinente agli argomenti affrontati in questo articolo: la teoria dell'evoluzione chimica di Oparin e Haldane, riportando i principali esperimenti che ne hanno dimostrato la plausibilità (per altre teorie, come ad esempio la panspermia, vedi Hoyle et al., 1978 e Crick, 1981).

Negli anni venti, il biochimico russo Aleksandr Oparin e il biologo britannico John Haldane formulano la prima teoria sull'origine della vita: attraverso un lungo processo chiamato evoluzione chimica, le molecole di interesse biologico si sarebbero formate a partire da molecole più semplici. Avanzano inoltre ipotesi sulla composizione della superficie e dell'atmosfera terrestre: l'atmosfera è quasi priva di O2, mentre vi è grande abbondanza di H2; l'atmosfera e le acque contengono idrogeno, ossigeno carbonio e azoto sotto forma di composti; nelle acque è quasi assente O2, mentre l'ossigeno è presente in composti quali CO, CO2, ossidi di silicio e ossidi di metalli. In questo contesto primordiale sono presenti ingenti quantità di energia, soprattutto sotto forma di calore: il vapore acqueo fuoriesce dai mari e si raffredda negli alti strati dell'atmosfera, qui si condensa in nubi, ricade sulla crosta terrestre ed evapora di nuovo. L'energia viene inoltre prodotta durante i temporali, attraverso scariche elettriche; tramite il decadimento degli elementi radioattivi che si trovano nella crosta terrestre, dalle radiazioni solari e dalle frequenti eruzioni vulcaniche. Una tale quantità di energia avrebbe permesso ai composti che si trovavano sulla superficie, soprattutto nell'atmosfera, di reagire formando molecole più complesse, che si sarebbero poi raccolte nei mari e nei laghi dando origine ad un brodo primordiale.

Le ipotesi di Oparin e Haldane troveranno conferma circa trent'anni più tardi, nel 1953, quando Miller e Urey, in un celebre esperimento, dimostreranno come le condizioni della terra primordiale fossero adatte alla formazione di molecole biologiche. L'esperimento ricrea un possibile ambiente primitivo, con un'atmosfera riducente composta da idrogeno molecolare, vapor acqueo, metano e ammoniaca e sottoposta a scariche elettriche (che simulano i fulmini) e un sistema di raffreddamento che permette di condensare i gas e raccoglierli in una soluzione acquosa che costituisce il brodo primordiale: il risultato sarà quello della formazione di alcuni amminoacidi e basi azotate.

L'esperimento di Miller sarà poi seguito da studi analoghi in cui di volta in volta viene variata sia la composizione dei gas che la sorgente di energia (calore, radiazioni U.V., ecc.). I risultati ottenuti comprovano che quasi tutte le molecole biologiche fondamentali possono essere prodotte partendo da materiale inorganico e in assenza di ossigeno. Tuttavia, non tutte le molecole sintetizzate da Miller sono presenti nei viventi, ad esempio dei tre aminoacidi del gruppo dell'alanina ottenuti, solo uno è effettivamente presente negli organismi, e non tutti i composti utili alla vita possono essere sintetizzati facilmente utilizzando questi protocolli. Un esempio è la sintesi endoergonica dell'ATP, l'adenosintrifosfato. Inoltre vengono prodotte miscele racemiche di amminoacidi e zuccheri, mentre in natura esistono solo amminoacidi levogiri e zuccheri destrogiri. Infine bisogna considerare che le sintesi di Miller non consentono di riprodurre la formazione di molecole complesse.

Un'estensione degli esperimenti di Miller viene eseguito da Juan Orò e Leslie Orgel, con la dimostrazione che le quattro basi dell'RNA (tre delle quali compaiono anche nel DNA) si formano in altre reazioni derivanti dai prodotti primari delle reazioni indotte da scariche elettriche. L'acido cianidrico si autocondensa in una serie di reazioni in soluzione per dare la base purinica adenina, una variazione di queste reazioni produce l'altra base purinica, la guanina. Il cianoacetilene, attraverso reazioni compatibili con quelle che potrebbero aver avuto luogo sulla terra primitiva, fornisce quantità apprezzabili delle basi pirimidiniche citosina e uracile. Mentre la timina, presente nel DNA al posto dell'uracile, non viene prodotta. Infine, la formaldeide in soluzione può dar luogo ad un'ampia varietà di zuccheri come ad esempio il ribosio, che è uno dei componenti dell'RNA. Questo dimostra che la maggior parte dei componenti molecolari del sistema genetico possono formarsi tramite reazioni che possono realisticamente avvenire sulla terra primitiva.

Negli anni 60 il biochimico americano Sidney W. Fox pone l'attenzione sulla sintesi spontanea delle macromolecole: nei processi di formazione dei legami peptidici gli amminoacidi si condensano eliminando una molecola d'acqua. Questo fatto è in contrasto con la teoria evoluzionistica, secondo cui la vita primordiale avrebbe avuto origine in acqua: in base al principio di Le Chatelier una reazione che avviene con eliminazione d'acqua è sfavorita in un ambiente acquoso. Tuttavia i mari e gli oceani rappresentano l'unico sistema nella terra primordiale protetto dalle radiazioni ultraviolette, ritenute troppo energetiche e capaci di dissociare i legami peptidici. Questa discordanza di pareri ha portato ad avanzare ipotesi, in alcuni casi molto controverse, sulla possibile sintesi spontanea delle proteine (vedi ad esempio Fox 1970).

Nei sistemi chimici moderni, sia in laboratorio che all'interno dell'organismo vivente, le molecole e gli aggregati più stabili tendono a sopravvivere, mentre quelli meno stabili tendono a disgregarsi; una situazione analoga deve essersi verificata nei sistemi primordiali, dando luogo a una forma di selezione naturale, con conseguenze importanti sia nell'evoluzione chimica che nella susseguente evoluzione biologica. Amminoacidi, monosaccaridi, nucleotidi e lipidi cosi formati andrebbero incontro a un processo di evoluzione chimica, che condurrebbe alla comparsa dei primi organismi protocellulari. Questi precursori reagirebbero infatti tra loro formando polimeri. Questi a loro volta si aggregherebbero per formare goccioline colloidali chiamate da Oparin coacervati, dotate di una membrana lipidica che le separa dall'ambiente esterno e capaci di compiere al proprio interno reazioni enzimatiche. Pur avendo proprietà caratteristiche dei viventi, i coacervati non sono cellule viventi, in quanto non sono in grado di riprodurre se stessi. Nel momento in cui questi aggregati acquisiscono la capacità di riprodursi danno origine ai primitivi antenati delle cellule viventi: i protobionti.

Nell'affrontare la questione della formazione delle molecole di tipo biologico e la loro aggregazione per formare molecole più complesse è necessario soffermarsi sull'omochiralità. Come già accennato nell'introduzione, la maggior parte delle molecole implicate nei processi biologici è presente in un'unica forma speculare: le proteine sono formate esclusivamente da amminoacidi levogiri, gli zuccheri sono unicamente destrogiri, le conformazioni del DNA sono esclusivamente levogire o destrogire, etc. Oltre ai quesiti posti nell'introduzione sulla sua origine, resta ancora da capire se l'omochiralità abbia una funzione negli esseri viventi e se abbia svolto un ruolo all'origine e durante l'evoluzione della vita.



**Figura 1.** Una molecola flessibile, *floppy molecule* può essere descritta (in alto) attraverso due vettori giacenti lungo i due legami OH, le cui lunghezze sono rispettivamente  $r_1 e r_2$ , e un vettore *R* che unisce i centri di massa di questi due vettori. Gli angoli tra  $r_1$  ed *R* e  $r_2$  ed *R* sono indicati con  $\theta_1 e \theta_2$ , mentre  $\Phi$  rappresenta l'angolo diedro. Nel sistema *floppy molecule*-atomo di gas nobile (in basso a sinistra) l'unico modo attivo è il modo torsionale che viene indicato con  $\gamma$ , mentre la posizione dell'atomo di gas nobile rispetto al centro di massa della molecola è indicato dalla distanza *R* e dagli angoli sferici  $\alpha e \beta$ . In basso a destra sono riportate due vedute, attraverso il legame O – O e sul piano *xz* rispettivamente, delle tre geometrie rappresentative del perossido di idrogeno: *cis, trans* ed equilibrio (I12,54°). (Adattato da Barreto 2007).



**Figura 2.** A sinistra: illustrazione della superficie di energia potenziale per l'interazione dell'Ar con il perossido di idrogeno al variare dell'angolo diedro nel piano *xy*. La coordinata radiale in questo piano è la distanza *r* dell'atomo di Ar dal centro di massa del perossido di idrogeno e l'avvicinamento è perpendicolare al legame O – O nella direzione con  $\alpha = 0^{\circ}$  e  $\beta = 90^{\circ}$ . Sono visibili le barriere corrispondenti alle geometrie *cis* e *trans* che separano i minimi corrispondenti alle due forme enantiomeriche d'equilibrio. A destra: Superficie di energia potenziale per l'interazione dell'Ar con il perossido di idrogeno al variare dell'angolo  $\alpha$  alla geometria di equilibrio ( $\gamma = 112,54^{\circ}$ ). La direzione di avvicinamento dell'atomo di Ar è data dall'angolo  $\beta = 0^{\circ}$  e dunque ha luogo nel piano *xy*. (Adattato da Barreto 2007).



**Figura 3.** A sinistra: i potenziali torsionali di vari perossidi in funzione dell'angolo diedro per i calcoli ottimizzati tramite il metodo  $B_3LYP/6_{311}+G(3df,3pd)$ . A destra: è riportata la variazione della lunghezza del legame O – O (in Å) in funzione dell'angolo diedro. (Adattato da Maciel 2007a).



**Figura 4.** A sinistra: una tipica collisione orientata. La molecola  $(H_2O_2 \text{ o } H_2S_2)$  costituisce il bersaglio di un atomo di gas nobile  $R_g$  proveniente dalla direzione *y*, perpendicolare al piano *xz*. L'orientazione dei legami O – O e S – S definisce l'asse *z*. Un cerchio nel piano *xz* corrispondente a un dato parametro d'urto *b* è tracciato perpendicolarmente alla direzione dell'atomo in avvicinamento, intersecando il cerchio in un dato punto definito dall'angolo  $\Phi$ . Sono inoltre indicati l'angolo di *scattering*  $\Theta$ , tra la direzione iniziale e finale del moto, e la direzione di rinculo, definita dagli angoli polari  $\theta \in \phi$ . A destra: il risultato di una simulazione di collisioni orientate. Il grafico riporta l'angolo di *scattering*  $\Theta$  (in gradi) per il sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Ne all'energia di collisione di 20kcal/mol e parametro d'urto 1, o Å, per i due enantiomeri della molecola, indicati come (+) e (-). (Adattato da Lombardi 2010).



**Figura 5.** Istantanee del moto torsionale di  $H_2O_2$  all'interno del nanotubo di carbonio per le varie geometrie descritte nell'articolo. A sinistra, una veduta di lato e, a destra, la prospettiva dall'alto. (Adattato da Ramachandran 2009).



**Figura 6.** Isosuperfici che illustrano la differenza di densità elettronica tra il primo stato eccitato e lo stato elettronico fondamentale nel perossido di idrogeno e negli aggregati di perossido di idrogeno–acqua con uno, tre e quattro molecole d'acqua. (Adattato da Ferreira 2011).



**Figura 7.** A sinistra: schema dell'apparato sperimentale. La componente polarizzata linearmente di laser a ioni di argon a 488 nm è stato selezionato attraverso un polarizzatore (P). Il laser passa quindi attraverso la cella di flusso, un modulatore di Faraday (M) e un analizzatore a polarizzazione lineare (A). Il segnale laser finale è stato monitorato attraverso un sistema di rilevazione che consiste in un fotomoltiplicatore è un amplificatore. A sinistra: risultati delle misure degli angoli di rotazione ottica del 1–bromo–2–cloroetano in Ar a diversi valori della pressione parziale. I pannelli di sinistra sono relativi alla pompa destrorsa, mentre i pannelli di destra alla pompa sinistrorsa. Le pressioni totali nella cella di flusso sono state poste a 2,67 e 2,00 mbar, rispettivamente. Le due frecce etichettate con *on* e *final* indicano l'istante in cui le pompe sono state accese e in cui hanno raggiunto la velocità di rotazione costante. (Adattato da Lee 2011).

### Bibliografia

- AQUILANTI V., ASCENZI D., CAPPELLETTI D., PIRANI F., 1994, Nature, Vol. 371, pp. 399–402.
- [2] —, 1995, J. Phys. Chem., Vol. 99, pp. 13620–13626.
- [3] AQUILANTI V., ASCENZI D., CAPPELLETTI D., FEDELI R., PIRANI F., 1997, J. Phys. Chem. A., Vol. 101, pp. 7648–7656.
- [4] AQUILANTI V., ASCENZI D., DE CASTRO VITORES M., PIRANI F., CAPPELLETTI D., 1999, J. Chem. Phys., Vol. 111, pp. 2620–2632.
- [5] AQUILANTI V., MACIEL G. S., 2006, Orig. Life Evol. Biosph., Vol. 36, p. 435.
- [6] AQUILANTI V., GROSSI G., LOMBARDI A., MACIEL G. S., F. PALAZZETTI, 2008, Phys. Scr., Vol. 78, p. 058119–(7pages).
- [7] AQUILANTI V., MUNDIM K. C., ELANGO M., KLEIJN S., KASAI T., 2010, Chem. Phys. Lett. Vol. 498, p. 209.
- [8] AQUILANTI V., SCHETTINO V., ZERBI G., 2011a, Rend. Fis. Acc. Lincei, Vol. 22, pp. 67–68.
- [9] AQUILANTI V., GROSSI G., LOMBARDI A., MACIEL G. S., PALAZZETTI F., 2011b, Rend. Fis. Acc. Lincei, Vol. 22, pp. 125–135.
- [10] BARRETO P. R. P., VILELA A.F.A., LOMBARDI A., MACIEL G. S., PALAZZETTI F., AQUILANTI V., 2007, J. Phys. Chem. A, Vol. 111, pp. 12754–12762.
- [11] BARRETO P. R. P., PALAZZETTI F., GROSSI G., LOMBARDI A., MACIEL G. S., VILELA A. F. A., 2010, Int. J. Quant. Chem. Vol. 110, 777.
- [12] BARRETO P. R. P., ALBERNAZ A. F., PALAZZETTI F., LOMBARDI A., GROSSI G., AQUILANTI V., 2011, Phys. Scr. Vol. 84, 028111.
- [13] BARRETO P. R. P., ALBERNAZ A. F., PALAZZETTI F., 2012, Int. J. Quant. Chem. Vol. 112, 834–847.
- [14] CAGLIOTI L., PÀLYI G., 2013, Rend. Fis. Acc. Lincei, 24, 191–196.
- [15] CLAYTON D. D., Principles of Stellar Evolution and Nucleosynthesis, Mc Graw–Hill, New York (1968); reissued by University of Chicago (1983).
- [16] CRICK F., Life itself: Its Origin and Nature, Simon and Schuster, 1981.
- [17] FAGLIONI F., D'AGOSTINO P. S., CADIOLI B., LAZZERETTI P., 2005, Chem. Phys. Lett., Vol. 407, p. 522.
- [18] FERREIRA C., MARTINIANO H. F. M. C., COSTA CABRAL B. J., AQUILANTI V., 2011, Int. J. Quant. Chem. 111, 1824–1835.

- [19] FOX S. W., HARADA K., KRAMPTIZ G., MUELLER G., Chemical Origin of Cells, Chemical Engineering News, June 22, 1970, p. 80.
- [20] HOYLE F., N. NALIN CHANDRA WICKRAMASINGHE, Lifecloud: The Origin of Life in the Universe, Harper & Row, 1978.
- [21] LEE H. -N., SU T. -M., CHAO I., 2004, J. Phys. Chem. A, Vol. 108, p. 2567.
- [22] Lee H. –N., Chang L. –C., Su T. –M., Chem. Phys. Lett. 507 (2011) 63.
- [23] LOMBARDI A., MACIEL G. S., PALAZZETTI F., GROSSI G., AQUILANTI V., 2010, Journal of the Vacuum Society of Japan, Vol. 53, pp. 645–653.
- [24] LOMBARDI A., PALAZZETTI F., MACIEL G. S., AQUILANTI V., SEVRYUK M. B., 2011, Int. J. Quant. Chem., Vol. 111, pp. 1651–1658.
- [25] MACIEL G. S., BITENCOURT A. C. P., RAGNI M., AQUILANTI V., 2006, Chem. Phys. Lett., Vol. 432, pp. 383–390.
- [26] MACIEL G. S., BITENCOURT A. C. P., RAGNI M., AQUILANTI V., 2007a, Int. J. Quant. Chem., Vol. 107, pp. 2697–2707.
- [27] MACIEL G. S., BITENCOURT A. C. P., RAGNI M., AQUILANTI V., 2007b, J. Phys. Chem. A, Vol. 111, pp. 12604–12610.
- [28] MACIEL G. S., BARRETO P. R. P., F. PALAZZETTI, LOMBARDI A., AQUILANTI V., 2008, J. Chem. Phys., Vol. 129, p. 164302 (10 pages).
- [29] MATTESON D. S., RIBÒ J. M., CRUSATS J., SAGUÉS F., CLARET J., RUBIRES R., 2001, Science, Vol. 293, p. 1435.
- [30] OPARIN A. I., Origin of life on the Earth, Academic Press, New York (1957).
- [31] PALAZZETTI F., MUNUSAMY E., LOMBARDI A., GROSSI G., AQUILANTI V., 2011, Vol. 111, 318–332.
- [32] PALAZZETTI F., MACIEL G. S., LOMBARDI A., GROSSI G., AQUILANTI V., 2012, J. Chin. Chem. Soc. Vol. 59, 1045–1052.
- [33] PALAZZETTI F., TSAI P. –Y., LOMBARDI A., NAKAMURA M., CHE D. –C., KASAI T., LIN K. –C., AQUILANTI V., 2013, Rend. Fis. Acc. Lincei Vol. 24, 299.
- [34] QUACK M., 2002, Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 41, p. 4618.
- [35] RAMACHANDRAN C. N., DE FAZIO D., SATHYAMURTY N., AQUILANTI V., 2009, Chem. Phys. Lett. 473, 146–150.
- [36] RAY K., ANANTHAVEL S. P., WALDECK D. H., NAAMAN R., 1999, Science, Vol. 283, p. 814.

- [37] RIBÒ J. M., CRUSATS J., SAGUÉS F., CLARET J., RUBIRES R., 2001, Science, Vol. 292, p. 2063.
- [38] RIKKEN G. L. J., RAUPACH E., 2000, Nature, Vol. 405, 932.
- [39] SU T. –M. PALAZZETTI F., LOMBARDI A., GROSSI G., AQUILANTI V., Rend Acc. Fis. Lincei, 24 (2013) 291.

Federico Palazzetti, Concetta Caglioti, Andrea Lombardi, Gaia Grossi Dipartimento di Chimica, Biochimica e Biotecnologie Università degli Studi di Perugia fede@dyn.unipg.it