



Dalle riviste

a cura di
Lamberto Malatesta



Derivati di Mn^{II}, come sostituti delle superossodismutasi

L'anione radicale superossido O₂⁻ si forma come prodotto secondario nella respirazione cellulare e per azione delle cellule bianche del sangue attivate. Normalmente esso viene eliminato dall'enzima superossodismutasi (SOD). Tuttavia in alcune malattie di tipo infiammatorio, come nell'artrite e nei casi di attacchi di cuore, la produzione del radicale aumenta, non viene completamente controllata dal SOD ed i tessuti vengono danneggiati. In assenza dell'enzima, la trasformazione del radicale superossido in perossido di idrogeno e ossigeno è assai lenta. Tra l'altro il superossido reagisce con l'ossido nitrico presente nel corpo a formare perossinitriti, citotossici. La diminuzione di ossido nitrico, a sua volta, favorisce l'insorgere di trombosi.

È ora stato preparato un complesso stabile di Mn^{II}, con un derivato del 1,4,7,10,13-pentaazaciclopentadecano, che agisce esattamente come il SOD. Questo complesso, mimico del SOD, SODm, inibisce le infiammazioni, l'ispessimento vascolare e l'insorgere di trombosi in modelli animali *in vitro* e *in vivo*. Oltre che al suo possibile uso come agente terapeutico, il SODm può essere utile per inibire le infiammazioni provocate da impianti. Queste sono dovute ai macrofagi, che riconoscono come estraneo il materiale dell'impianto ed attivano il processo di fagocitosi nella quale si producono ioni superossido per attaccare il materiale estraneo e enzimi digestivi per assorbirlo. È stato ora prodotto un biomateriale, miscela di polietilene e di poli(eteruretano) a cui è stata chimicamente legata una piccola quantità di SODm e si è osservato che quest'aggiunta ha un fortissimo effetto antinfiammatorio negli impianti fatti su animali, con riduzione dell'infiammazione acuta e cronica e inibizione della fibrosi sull'interfaccia dell'impianto. Questi effetti vengono attribuiti alla azione del SODm sul superossido.

R. Ornberg, *Chemistry in Britain*, settembre 2000, 43.

Proteine antigelo negli insetti, nei pesci e nelle piante

È stata determinata la struttura delle proteine "antigelo" presenti in due insetti assai diversi tra loro: il coleottero *Tenebrio Molitor* e la farfalla *Choristoneura Fumiferana*.

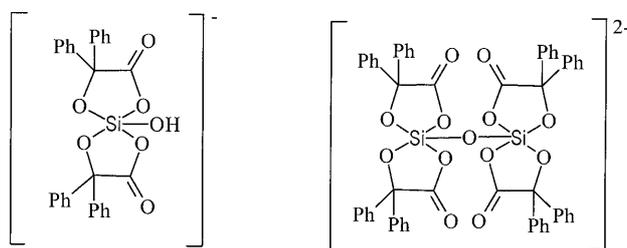
Le due proteine, benché essenzialmente diverse, hanno conformazioni assai simili e sono più efficienti, nelle loro proprietà antigelo, di quelle di analoga funzione presenti in alcune piante e nei pesci dei mari polari.

È stato inoltre osservato che la proteina antigelo, che si accumula nel loglio negli inverni più freddi, agisce inibendo l'ingrossamento dei cristalli di ghiaccio, permettendo così ai tessuti delle piante di tollerare la formazione di ghiaccio senza subirne i danni.

P.L. Davies *et al.*, *Nature*, 2000, **106**, 256, 322, 325.

Composti di silicio pentacoordinati

Sono noti silanoli del tipo R_nSi(OH)_{4-n}, derivati dall'acido ortosilicico, ma non si avevano finora esempi di composti derivati dalla specie R_nSi(OH)_{5-n} derivati da [Si(OH)₅]⁻, né dell'anidride corrispondente [(HO)₃Si]₂O. È stata ora preparato l'etere di [Si(OH)₅]⁻ con l'acido 2,2-difenil-2-idrossoacetico e si sono ottenuti i sali degli anioni:



in cui è presente lo scheletro SiO₅, comprovato dall'analisi roentgenografica.

R. Tacke *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8480.

Un derivato polifullerenico solubile in acqua

Sono noti molti derivati del fullerene, ma non erano sinora noti suoi derivati solubili, in cui esso preservasse le sue proprietà. È stato ora preparato un composto polifullerenico, ottenuto legando il fullerene ad una ammina aromatica bifunzionale circondata da (*inbedded in*) un macrociclo.

Infatti, facendo reagire in dimetilformammide il composto che si forma da bis(*p*-aminofenil)etere, BPE, e β-ciclodestrina, CD, (eptaoilomero ciclico del destrosio) nel quale la diammina trova posto nella cavità della β-ciclodestrina, si ottiene il polimero C₆₀[CD-BPE-C₆₀]_n avente una solubilità in acqua maggiore di 10 mg/l.

Questo polifullerene solubile conserva le stesse proprietà biologiche dell'originario fullerene C₆₀ e potrà essere assai utile in campo biologico e biomedico.

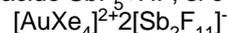
A. Kudo *et al.*, *Chem. Commun.*, 2000, 137.

Composto dello xeno con l'oro

Nel tentativo di isolare lo sfuggente monofluoruro d'oro AuF, con la reazione:



compiuta nel superacido SbF₅+HF, si è isolato il composto:



in cui l'atomo di oro bivalente è al centro di un complesso quadrato planare.

Il nuovo complesso è nero cristallino, stabile in xeno ad alta





pressione a temperatura ambiente, e sotto i $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, a pressione ambiente. La possibilità di formazione di un legame tra il più nobile dei metalli ed un gas nobile non era mai stata precedentemente considerata.

Chem. Eng. News, 7 agosto 2000, 55.

Possibili danni delle creme antirughe

Le creme "antiruga" contengono, come sostanza attiva, idrossiacidi, essenzialmente acidi lattico e glicolico. Esse vengono usate in quanto questi acidi provocano un'accelerazione del ricambio cellulare che, secondo le case produttrici, contribuirebbe al ringiovanimento della pelle. Il miglior risultato si otterrebbe a $\text{pH}=3$.

Secondo l'agenzia FDA americana, queste creme aumentano il danno provocato alla pelle dai raggi UV, facilitando le scottature provocate dal sole.

La commissione scientifica europea sui cosmetici (SCCNPF) suggerisce che, con effetto immediato, gli α -idrossiacidi non superino nelle creme il 4% e che i consumatori vengano avvisati di proteggersi dai raggi UV quando usano queste creme.

Chemistry in Britain, ottobre 2000, 9.

Un nuovo tipo di aspirina

Sono stati ottenuti polimeri del tipo estere anidride in cui uno dei monomeri è l'acido salicilico.

Questi polimeri, indicati con il nome di poliaspirine, si idrolizzano più o meno facilmente, a seconda della molecola interposta tra le molecole di acido salicilico e solo in ambiente alcalino.

Le poliaspirine si idrolizzano pertanto, dopo ingestione, solo nel tratto inferiore dell'intestino e dovrebbero perciò essere particolarmente utili per la cura delle infiammazioni intestinali. È prevedibile anche il loro uso nei disturbi causati da infezioni batteriche delle gengive, ma in tal caso esse dovrebbero essere introdotte nella gengiva con una piccola incisione.

Chemistry in Britain, ottobre 2000, 19.

L'acido piruvico tra le sostanze prebiotiche

Nel simulare in laboratorio le condizioni che si presentano nelle emissioni oceaniche idrotermali, cioè operando sotto pressione ad alta temperatura su una miscela contenente acqua, idrogeno, ossido di carbonio e solfuro di idrogeno, in presenza di metalli pesanti, si è constatato che, inaspettatamente, si formano piccole quantità di acido piruvico CH_3COCOOH .

Questa sostanza, relativamente instabile, è presente in tutte le cellule, in quanto partecipa al ciclo dell'acido tricarbossilico ed è altresì un intermedio nella sintesi di alcuni zuccheri ed aminoacidi.

Questa ricerca fa parte di uno studio sulla capacità di una serie di solfuri metallici di transizione di catalizzare le rea-

zioni di inserzione del carbonio, che sono al centro della teoria secondo cui la vita ha avuto origine nelle emissioni idrotermali.

Il monossido di ferro è probabilmente in grado di reagire in presenza di tioli e ossido di carbonio e produrre delle fasi organometalliche, potenzialmente catalitiche.

I *cluster* contenenti ferro e zolfo sono presenti nei sistemi biologici di conversione dell'energia e l'aver scoperto un primo passo non biologico, per iniziare la costruzione di questi *cluster*, è molto interessante dal punto di vista della chimica prebiotica.

G.D. Cody *et al.*, *Chem. Eng. News*, 28 agosto 2000, 5.

Un composto dell'argo osservato sotto i 27 K

Per fotolisi di una miscela di argo e fluoruro di idrogeno, a 7,5 K, si forma il composto HArF, riconosciuto dal suo spettro IR. In esso tutti i legami mostrano frequenze vibrazionali molto caratteristiche con gli appropriati *shift* isotopici.

L' HArF, il primo composto di argo sinora osservato, è stabile sino a 27 K e non è stato isolato. Questa scoperta induce a ritenere che possono essere ottenuti anche composti neutri di neon ed elio.

M. Räsänen *et al.*, *Chem. Eng. News*, 28 agosto 2000, 22.

Politetrafluoroetilene ottenuto per pressofusione

Il poli(tetrafluoroetilene) PTFE, più comunemente noto col nome registrato dalla DuPont di teflon, è un polimero di altissimo peso molecolare, di proprietà fisiche, chimiche e termiche eccezionali. Esso è di gran lunga il più importante tra i fluoropolimeri, il cui mercato si valuta in circa 2 milioni di dollari. Tuttavia, per la sua elevata viscosità allo stato fuso, esso non viene mai lavorato per fusione e comunemente se ne possono ottenere solo prodotti a forma semplice preparati per pressione da polvere e successiva lavorazione.

Il problema della difficile lavorabilità del teflon è stato risolto in parte introducendo dei comonomeri nella sua catena macromolecolare, ma ciò implica aumento dei costi e prodotti di proprietà inferiori.

Nell'Istituto Federale Svizzero di Tecnologia di Zurigo, ETH, si sono prese ora in considerazione le proprietà alla fusione di PTFE di diverso peso molecolare e si è osservato che quello di peso molecolare minore dà luogo a un fuso trattabile perché di minore viscosità, con formazione però di un materiale cristallino fragile. La fragilità viene spiegata considerando che la lunghezza delle catene è inferiore alle dimensioni dei cristalli.

Tuttavia una opportuna miscela di PTFE ad alto e basso peso molecolare dà luogo a materiali che possono essere modellati per fusione sotto pressione o estrusi con formazione di prodotti di eccellente qualità. Questo procedimento è stato brevettato dall'ETH, che sta ora studiando la possibilità di ottenere nella polimerizzazione del tetrafluoroetilene, miscele di PTFE ad elevato e medio peso molecolare in modo diretto anziché per miscelazione.

T. Tervoort *et al.*, *Macromolecules*, 2000, **33**, 6060.

