



# Dalle riviste

a cura di  
Lamberto Malatesta



## Funzione di un *D*-aminoacido

I *D*-aminoacidi sono rari in natura. Nel processo genetico si hanno infatti codici (cioè serie di triplette nucleotidici) per i 20 *L*-aminoacidi "standard", ma non per i *D*-aminoacidi corrispondenti. Tuttavia alcuni *D*-aminoacidi si trovano nelle pareti cellulari di batteri gram-negativi, in numerosi antibiotici peptidici e in altri sistemi naturali. Quindi, diversamente dagli *L*-aminoacidi, essi non vengono assunti col cibo o sintetizzati stereospecificamente, ma formati per racemizzazione dai loro congeneri *L*, per azione di racemasi.

Recentemente è stata riscontrata la presenza di *D*-serina e *D*-aspartato nel cervello dei ratti e dell'uomo e si è ora convinti che la *D*-serina nel cervello dei mammiferi sia un'importante molecola segnalatrice. Questo è stato confermato con la clonazione e la sequenziatura di una serina-racemasi in un mammifero.

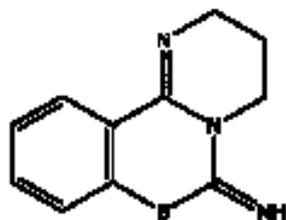
La *D*-serina diversamente dall'*L*-glutammato, dalla glicina e dall'acido  $\gamma$ -aminobutirrico, che agiscono nel sistema nervoso come neurotrasmettitori, sembra essere un neuromodulatore, regolatore della sinapsi che usano il *L*-glutammato come trasmettitore eccitatorio.

La scoperta dell'effetto neuromodulatore della *D*-serina come regolatore dei recettori cosiddetti NMDA (*N*-metil-*D*-aspartato), che hanno una funzione importante nel sistema nervoso centrale e in molti fenomeni patologici, come ictus, ipossia, ischemia, epilessia e schizofrenia è di grande importanza pratica per il possibile studio di nuovi farmaci neuroattivi.

F. Hucho, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2000, **39**, 2849.

## Una possibile nuova classe di antibiotici

In tutti i batteri gram-negativi è presente un'enzima, che dà luogo alla sintesi dell'acido 3-deossi-*D*-manno-ottulosonico-8-fosfato, precursore di uno zucchero, costituente essenziale delle loro cellule. In assenza di questo enzima i batteri



1

muoiono. Nessuno degli antibiotici sinora studiati e prodotti ha avuto, come bersaglio, questo enzima. Si è ora trovato che il composto **1** indicato come PD404182, è un fortissimo inibitore dell'enzima *in vitro*, ma che non uccide i batteri, perché non riesce a penetrare

nelle loro cellule. Sono ora in corso presso la Parke-Davis Pharmaceutical Research, ricerche per produrre un inibitore dell'enzima che agisca anche *in vivo*.

R.W. Woodart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 9334.

## Analoghi del ciclopropene con un ciclo $\text{GeSi}_2$

Trattando a temperatura ambiente con sodio, in toluene, una miscela 2/1 molare di  $\text{RSiBr}_3$  e  $\text{R}_2\text{GeCl}_2$  ( $\text{R}=\text{di-tert-butil[metil]-silile}$ ) si ottiene l'1-disilagermirène (**1**) la cui struttura è stata confermata per via roentgenografica.



Si osserva che il doppio legame  $\text{Si}=\text{Si}$ , più corto dei doppi legami sinora osservati tra atomi di silicio, è distorto. Per riscaldamento o irradiazione con luce di lunghezza d'onda superiore a 300 nm, il composto dà luogo al disilagermirène (**2**) che rappresenta il primo composto noto con un doppio legame  $\text{Ge}=\text{Si}$ .

Sekiguchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 9034.

## Larve per la cura di ulcere

Può meravigliare che, nel ventunesimo secolo, si possa ancora ricorrere all'uso di larve di una particolare mosca (*greenbottle fly*) per curare le ulcere alle gambe dovute al diabete, ma ciò sta avvenendo in Inghilterra e altrove.

Queste larve sono eccezionali sotto diversi punti di vista: non danno luogo a risposta immunitaria e quindi non provocano infiammazioni, sciolgono e assorbono i tessuti in putrefazione, uccidono i batteri e promuovono la guarigione dell'ulcera.

Queste larve, allevate in un laboratorio medico di Bridgen, South Wales (Inghilterra), vengono distribuite a medici che le utilizzano per curare e ai ricercatori che sperano di ricavare dei farmaci dallo studio delle secrezioni di queste larve.

*Chemistry in Britain*, Dicembre 2000, 18.

## Microdiamanti caduti dal cielo

Il meteorite caduto nel gennaio 2000 nel lago gelato Tagish in British Columbia sembra essere il più antico residuo del sistema solare primordiale sinora osservato.

Si tratta di una condrite carbonacea che presenta una composizione isotopica dell'ossigeno e degli altri componenti diversa da quella delle altre condriti e che risulta particolarmente ricca di polvere interstellare in forma di microdiamanti.

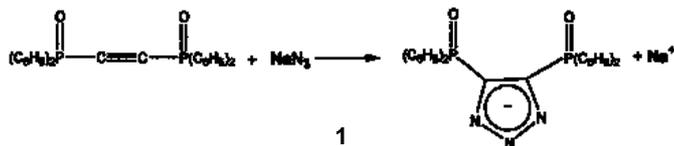
P.G. Brown, *Science*, 2000, **290**, 320.



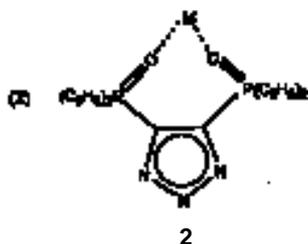


### Un nuovo legante con due diversi modi di chelazione

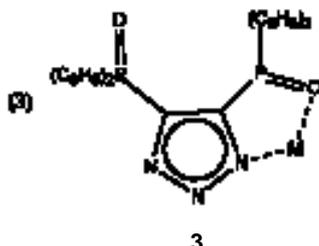
Per reazione tra bis(difenilfosfino)acetilene e azoturo di sodio in metanolo si ottiene il sale di sodio del 4,5-bisdifenilfosfinoil-1,2,3-triazolo (1) da cui si può facilmente ottenere l'acido libero, p.f. 333 °C.



L'anione di (1)<sup>-</sup> è un legante che può coordinare metalli in due forme diverse, sia simmetricamente sui due ossigeni (2)



sia tra un ossigeno e un azoto (3)



I cationi  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  in soluzione acquosa, vengono estratti in presenza di (1)<sup>-</sup> da cloroformio o diclorometano: nei composti corrispondenti si ha coordinazione N–O del tipo (3), mentre con ioni di metalli più affini all'ossigeno, come  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  si ha la coordinazione O–O del tipo (2).

A.L. Rheingold *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3321.

### Sostanza che cambia composizione mantenendo integri i propri cristalli

Generalmente se si provoca, in una struttura cristallina, l'aggiunta o la sottrazione anche di un solo atomo alle molecole che costituiscono il cristallo, si ottiene un prodotto amorfo.

Una sola eccezione sembrava finora quella delle sostanze del tipo delle zeoliti e di alcuni enzimi, dove esistono nel cristallo cavità o pori vuoti, che possono accomodare molecole estranee, senza variazione della struttura cristallina.

È stata ora osservato un complesso di organoplatino, non poroso, che è in grado di assorbire o desorbire  $\text{SO}_2$ , mantenendo intatta la propria cristallinità.

Si tratta di  $\text{PtCl}(\text{NCNOH})$ , incolore, che assorbe facilmente  $\text{SO}_2$  formando l'addotto  $\text{Pt}(\text{NCNOH})(\text{SO}_2)$ , arancione, con un aumento del volume dei cristalli di più del 15% ma senza variazioni della loro integrità. Lasciato all'aria, l'addotto perde gradualmente  $\text{SO}_2$  e si riottengono i cristalli originali. Questo processo può essere ripetuto più volte.

*Chemistry in Britain*, Dicembre 2000, 18.

### Aumento del plancton negli oceani per aggiunta di ferro

L'aggiunta di derivati di ferro solubili, alle acque superficiali dell'oceano dell'emisfero meridionale, durante l'estate antartica, ha comportato un sostanziale aumento del fitoplancton microscopico in queste acque e una conseguente diminuzione del biossido di carbonio nell'atmosfera soprastante. Questi risultati, come quelli di un analogo esperimento precedentemente portato a termine nell'oceano Pacifico equatoriale, confermano l'ipotesi che il ferro costituisca l'elemento nutritivo limitante per la crescita del plancton nella maggior parte degli oceani.

Purtroppo non è stato invece confermato che il carbonio incorporato nel plancton scenda sulla profondità degli oceani alla morte dei microorganismi che costituiscono il plancton stesso, sottraendosi così all'atmosfera per migliaia di anni.

Non si è osservato infatti alcun aumento nel carbonio che affonda dalla superficie dell'oceano "fertilizzato" con ferro, in confronto di quello che affonda in zone non "fertilizzate".

*Nature*, 2000, **407**, 695.

### Efficiente metodo di separazione di lantanoidi

Viene ora suggerito, per separare tra loro i lantanoidi, un nuovo procedimento, che alcuni casi è più vantaggioso di quelli sinora usati, che si basano sullo scambio unico e sulla estrazione con solventi. Questo procedimento utilizza la differenza di tensione di vapore tra i dicloruri ed i tricloruri dei lantanoidi a 900-1.000 °C. Così per esempio, se si tratta una miscela di  $\text{PrCl}_3$  e  $\text{NbCl}_3$  con un opportuna quantità di uno di questi metalli e si porta la miscela a 1.000 °C, si formano  $\text{PrCl}_3$  e  $\text{NbCl}_2$  e quest'ultimo più volatile può essere separato per distillazione e condensazione.

T. Uda *et al.*, *Science*, 2000, **289**, 2326.

### Primo composto diarsalleno $\text{ArAs}=\text{C}=\text{AsAr}$

È stato preparato per la prima volta un composto alleno con 2 atomi di arsenico  $\lambda^{382}$ , cioè il diarsalleno (1)  $\text{ArAs}=\text{C}=\text{AsAr}$  dove Ar = 2,4,6 tris *t*-butilfenile.

Il composto (1) si ottiene in cristalli gialli stabili all'aria e ne è stata determinata la struttura per via roenteno-grafica da cui risulta che i doppi legami  $\text{As}=\text{C}$  (1,7585 Å) sono i più corti finora osservati tra questi due atomi. L'accorciamento viene attribuito all'ibridazione sp dell'atomo di carbonio.

M. Bouslekhane *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12880.

