

Dalle riviste

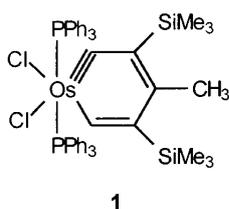
a cura di
Lamberto Malatesta



Sintesi di un osmiabenzino

Sono stati preparati diversi metallabenzini, cioè composti in cui un gruppo CH del benzene è sostituito da un metallo di transizione avente dei leganti che lo rendono isolobale con il CH, ma non era stato ottenuto sinora alcun metallabenzino.

Ora, facendo reagire $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con eccesso di $\text{HC}\equiv\text{SiMe}_3$ in benzene, è riuscita la separazione, tra vari prodotti di reazione, di **1**, nella cui struttura, determinata mediante diffrazione X, è presente un metal-laciclo planare a 6 membri. Si può pertanto considerare **1** come un osmiabenzino.

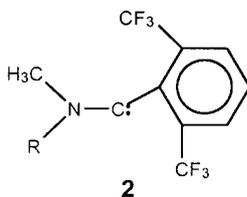


T. Bin Wen *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 1951.

Carbeni stabili a temperatura ambiente

I carbeni, molecole neutre in cui un atomo di carbonio ha solo 6 elettroni, sono difficili da ottenersi e, per risultare stabili, richiedono normalmente un sostituito elettronattivo, legato al carbonio carbenico.

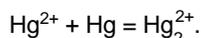
È stato ora ottenuto il carbene di singoletto **2**, nel quale il carbonio carbenico è legato a un azoto amminico e a un gruppo arilico. L'azoto amminico, che ha carattere sia di datore π sia di accettore σ , assicura la neutralità del centro carbenico, mentre l'analisi roentgenografica indica che il gruppo arilico, sostituito in 2,6 da 2 trifluorometili, non interagisce con il doppietto carbenico solitario e agisce solo quindi da "spettatore".



G. Bertrand *et al.*, *Science*, 2001, **292**, 1901.

Cadmio monovalente in soluzione acquosa

Si considerava finora che, dei metalli del gruppo 12, lo zinco e il cadmio dessero in soluzione acquosa solo gli ioni bivalenti Zn^{2+} e Cd^{2+} , diversamente dal mercurio per il quale si ha l'equilibrio:



Si è ora dimostrato che anche per il cadmio esiste un equilibrio tra lo stato bivalente e quello monovalente analogo a quello del mercurio. Agendo in assenza di ioni nucleofili, in soluzione di acido perclorico o di acido triflico, si instaura infatti l'equilibrio

$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^+$. Poiché la concentrazione di Cd^+ risulta proporzionale a quella di Cd^{2+} , si deve ammettere la reazione:



la cui costante di equilibrio è risultata, a 24 °C, $K=0,0177\pm 0,0003$, i potenziali standard $E_{\text{Cd}(\text{II-I})}=-0,45$ V e $E_{\text{Cd}(\text{I-0})}=-0,35$ V.

In pratica la concentrazione $[\text{Cd}_2^{2+}]$ è l'1,7/1,8% di quella $[\text{Cd}^{2+}]$.

O.A. Babich *et al.*, *Chem. Commun.*, 2001, 498.

Possibilità di contrastare alcuni carcinogeni

Nella Cina orientale circa il 10% della popolazione muore di cancro al fegato verso i 45 anni. Questo fatto viene attribuito all'alimentazione, in particolare all'ingestione di riso e di altri cereali colpiti da muffe che contengono aflatossine. Queste sostanze si legano a siti specifici del DNA delle cellule del fegato e provocano mutazioni che danno luogo al cancro. Le sostanze cancerogene, del tipo delle aflatossine, vengono d'altronde almeno in parte metabolizzate e successivamente escrete per effetto di un enzima, la glutatione-S-trasferasi (GST), che catalizza la coniugazione del carcinogeno elettrofilo con il gruppo tiolico del glutatione.

È stato ora osservato che un farmaco (Alipraz), usato per il trattamento della bilizia (malattia parassitica tropicale), stimola la produzione del GST e provoca un'escrezione rapida delle aflatossine. Questo farmaco potrà perciò essere usato nella prevenzione (non nella cura) del cancro al fegato dovuto alle aflatossine e probabilmente di altri tipi di cancro.

Ancora più interessante è però la possibilità di prevenire il cancro al fegato mediante una dieta ricca di sostanze naturali, che stimolano la biosintesi del GST. Tra queste i broccoli e i cavoli di Bruxelles. Se si potranno manipolare geneticamente queste piante in modo che producano quantità maggiori di queste sostanze si ridurrà il rischio provocato da molti carcinogeni.

Chemistry in Britain, giugno 2001, 19.

L'alcool reca più danni alle donne che agli uomini

Ricercatori statunitensi hanno scoperto che un enzima presente nello stomaco capace di deidrogenare l'etanolo, è molto meno attivo nella donna che nell'uomo. Si è osservato che, dopo l'ingestione di birra al 5% di etanolo, uomini e donne presentavano lo stesso tasso alcolico nel sangue, mentre in seguito all'ingestione di vino o di superalcolici, il tasso alcolico nelle donne è maggiore rispetto a quello dell'uomo.

Dall'esame dei succhi gastrici è infatti risultato che la γ -alcol-deidrogenasi gastrica, che deidrogena l'etanolo, è del 58% più

attiva nell'uomo che nella donna. Qualora l'etanolo venga iniettato per endovena, la sua concentrazione nell'uomo e nella donna risulta la stessa.

Chemistry in Britain, giugno 2001, 10.

Nuova tecnica di amplificazione dei prioni infettivi

La sindrome della "mucca pazza", quella di Creutzfeld-Jacob nell'uomo, e altre encefalopatie spongiformi trasmissibili (*TSE infections*) possono attualmente essere diagnosticate *post mortem* sul tessuto cerebrale. I prioni PrP^{Sc}, cioè le proteine infettive che scatenano queste malattie, abbondanti nel tessuto cerebrale, sono talmente scarse negli altri tessuti che il loro riconoscimento nei soggetti in vita risulta impossibile.

Si è ora riusciti a mettere a punto una tecnica che utilizza i pochi prioni infettivi PrP^{Sc}, presenti nei tessuti e nel sangue di un animale malato, per catalizzare *in vitro* la trasformazione dei prioni normali PrP^C in prioni infettivi. I prioni PrP^{Sc} si legano ai prioni PrP^C trasformandoli in prioni PrP^{Sc} e formando degli aggregati. Se questi ultimi vengono separati per azione di ultrasuoni, i prioni infettivi sono di nuovo pronti per trasformare altri prioni normali in infettivi. Questa operazione si ripete più volte fino ad ottenere un aumento di concentrazione degli PrP^C originali di altre cento volte e renderli così identificabili. Questa tecnica è stata indicata come *Protein Misfolding Cyclic Amplification* (PMCA) ed è paragonabile alla reazione a catena di polimerasi PCR.

C. Soto *et al.*, *Nature*, 2001, **411**, 810.

La struttura del fotosistema I

Dopo più di 10 anni di lavoro un gruppo di chimici biofisici e cristallografi tedeschi ha messo a punto la struttura tridimensionale del cosiddetto "fotosistema I", il maggiore dei due complessi dove hanno luogo i primi stadi del processo biosintetico nelle piante, nelle alghe verdi e nei cianobatteri. Il fotosistema I, che venne ottenuto cristallino come trimero, contiene 12 proteine diverse per ogni monomero, 96 molecole di clorofilla e altri 30 cofattori. Per la prima volta è riuscita la determinazione della posizione di ciascuna delle molecole di clorofilla nel complesso proteico e si è potuto così raffigurare come queste molecole lavorano insieme come sistema per raccogliere l'energia solare e per trasferirla al centro del complesso, dove reazioni di trasferimento elettronico la convertono in quell'energia chimica che sostiene la vita sulla terra.

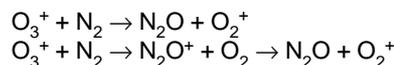
Tra le altre sorprese, la struttura ha dimostrato che lo ione magnesio, al centro della molecola di clorofilla, che serve come accettore primario di elettroni nel fotosistema, ha come legante un atomo di zolfo di una metionina ed è questo il primo esempio di zolfo che agisce da legante sul magnesio.

P. Fromme *et al.*, *Nature*, 2001, **411**, 909.

N₂O per azione di O₃⁺ su N₂

La presenza di campi elettrici e magnetici intensi quali si hanno in prossimità di cabine di trasformazione, cavi ad alta tensione e trasmettitori di radioonde, indicata con il nome devian-

te di "elettrosmog", viene da alcuni considerata causa di danni per l'uomo, benché a tutt'oggi non si abbia alcuna prova in merito. Uno studio ora condotto mediante spettroscopia di massa FT-ICR, con una sorgente esterna di ionizzazione, ha dimostrato che una miscela diluita di O₃ in N₂ dà luogo per ionizzazione alla produzione di N₂O:



Le condizioni che possono provocare formazione di ozono dall'aria e la sua ionizzazione si manifestano nell'atmosfera nelle zone interessate dall'effetto corona, sia nelle nuvole durante i temporali, sia intorno ai conduttori ad alta tensione e ai grandi trasformatori. Queste ricerche confermano che una frazione significativa dell'N₂O presente nell'atmosfera è una conseguenza della ionizzazione dell'aria, sia per cause naturali, sia antropogeniche, e che l'"elettrosmog", indipendentemente dai possibili danni all'uomo, contribuisce alla formazione di N₂O, che è uno dei componenti dell'atmosfera cui viene attribuito l'effetto serra.

F. Cacace *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 1938.

Un eccesso di vitamina C potrebbe danneggiare il DNA

La vitamina C viene comunemente consumata come supplemento alla dieta, in quanto si crede che essa possa prevenire l'insorgere di tumori. Ora, mentre queste proprietà di prevenzione non sono mai state provate, uno studio sul metabolismo della vitamina C induce a ritenere che essa, assunta in quantità eccessiva, possa invece danneggiare il DNA. È risultato infatti che mentre la vitamina C impedisce la formazione degli idroperossidi lipidici per ossidazione, in quanto agisce come *scavenger* delle specie reattive di ossigeno, essa non impedisce che questi idroperossidi si formino per via enzimatica. Questi ultimi, d'altra parte, in presenza della vitamina C, danno luogo alle aldeidi 4-osso-nonenale, 4-idrossi-2-decenale e 4,5-epossi-2-decenale, potenti genotossine, che reagiscono con le basi del DNA.

Chemistry in Britain, agosto 2001, 15.

Cloroderivati tossici in alcune salse di soia

In circa un quarto delle salse di soia, che nella maggior parte vengono importate da Thailandia, Cina, Taiwan e Hong Kong, sono risultati presenti, in quantità molto superiori al limite posto dall'Unione Europea, sia il 3-monocloropropano-1,2-diolo, che è cancerogeno negli animali, sia l'1,3-dicloropropanolo, che è genotossico.

Questi composti si formano nel trattamento della soia con acido cloridrico, ad alta temperatura. La *Food Standards Agency* inglese ritiene che i consumatori occasionali di queste salse non ne possano subire danno, ma che esse possano presentare pericolo per coloro che ne fanno uso abituale.

Chemistry in Britain, agosto 2001, 15.