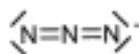




## Poliazidometallati

A differenza degli azoturi covalenti, quelli ionici non sono praticamente esplosivi e ciò è dovuto al fatto che lo ione  $[N_3]^-$  ha struttura simmetrica:



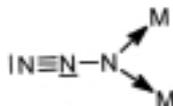
mentre negli azoturi covalenti il legame terminale tra gli atomi di azoto



è di ordine 2,5 e ciò facilita la decomposizione esotermica con formazione di azoto.

Nonostante l'intrinseca instabilità di  $N_3^-$  si possono isolare poliazidometallati nei quali gli ioni azoturo sono legati covalentemente al metallo centrale, purché il catione corrispondente sia molto voluminoso, per esempio  $[\text{PPh}_4]^+$  o  $[\text{AsPh}_4]^+$ . Sono stati preparati composti di questo tipo con 2, 3, 4, 5, 6 gruppi  $N_3^-$ . Gli ioni  $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$  e  $[\text{I}(\text{N}_3)_2]^-$  sono lineari (simmetria  $C_2$ ); quelli  $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^-$ ,  $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$  planari quadrati;  $[\text{Zn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ ,  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  tetraedrici;  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_5]^{2-}$  trigonale bipiramidale; i derivati esacoordinati  $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ,  $[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ,  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ,  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$  sono ottaedrici.

Il gruppo azoturo può agire come legante tra due atomi metallici sia nella forma



sia nella forma



A. Kornath, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 3135.

## Nuovo tipo di liquido ionico

I "liquidi ionici", cioè i sali che a temperatura ambiente, o di poco superiore, sono allo stato fuso, sono molto interessanti in quanto, diversamente dai comuni solventi, hanno tensione di vapore praticamente zero.

Particolarmente utilizzati sono stati i liquidi ionici che si ottengono dalla somma di  $\text{AlCl}_3$  ai cloruri di alchil-3-metilimidazolo. Questi, tuttavia, hanno l'inconveniente che il 3-metilimidazolo, da cui si preparano, è relativamente costoso e per il fatto che sono instabili all'umidità.

Si è ora osservato che il cloruro della colina ( $\text{Me}_3\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ )Cl per riscaldamento con 2 moli di  $\text{ZnCl}_2$  dà luogo a un liquido che solidifica a 25 °C. Analoghi risultati si ottengono con altre funzionalizzazioni del gruppo etilico legato all'azoto amminico, e/o sostituendo lo zinco con stagno.

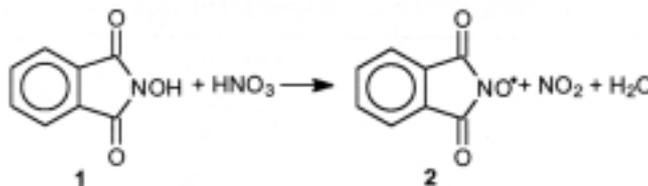
Risulta pertanto che gli alogenuri di tetraalchilammonio funzionalizzati del tipo  $(\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{Y})\text{Cl}$ , per riscaldamento con  $\text{ZnCl}_2$  o  $\text{SnCl}_2$ , danno un materiale liquido, conduttore dell'elettricità viscoso a temperatura ambiente, stabile all'umidità e adatto ad essere usato come solvente in reazioni chimiche.

A.P. Abbott *et al.*, *Chem. Commun.*, 2001, 2010.

## Nuovo catalizzatore per la nitrizzazione degli alcani

La nitrizzazione degli alcani si compie generalmente a temperatura elevata (250-400 °C) per la difficoltà di ottenere, da  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , che è l'agente nitrante. La reazione riesce difficile da controllare e poco selettiva.

È stato ora sviluppato un metodo catalitico che opera in condizioni blande. Il catalizzatore è la *N*-idrossoftalimide **1** e si suppone che la reazione avvenga per la seguente via:



La reazione utilizza acido nitrico commerciale (60-66%), 0,1 moli di catalizzatore e si compie per riscaldamento in trifluorotoluene a 60 °C per 15 ore.

S. Isozaki *et al.*, *Chem. Commun.*, 2001, 1352.

## Transesterificazione in ambiente bifasico

Viene proposto un nuovo metodo di transesterificazione, con conversione e rese superiori al 99%, pur usando i reagenti, estere e alcool, in rapporto 1:1, che permette la rapida separazione del catalizzatore, che è una sostanza neutra, dalla miscela di reazione.

Il catalizzatore è il distannoossano dimero solubile in perfluoroesano, che si ottiene per trattamento con acido cloridrico acquoso di  $(\text{R}_2\text{SnO})_n$ , dove  $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4$ . La reazione di transesterificazione avviene mantenendo a 150 °C per 16 ore la miscela bifasica dell'estere (etilico o metilico) e dell'alcool (ottanolo, cicloesanololo, geraniolo ecc.) in presenza del catalizzatore, sciolto in perfluoroesano. Si separano poi i due strati: quello organico dà per evaporazione il prodotto desiderato, mentre quello che contiene il catalizzatore in perfluoroesano può essere utilizzato tal quale in una successiva reazione. Se si vuole transesterificare con un alcool a basso peso molecolare si usa quest'ultimo come solvente e si procede nello stesso modo.

J. Xiang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 3670.

## L'arsenico è cancerogeno?

In molte regioni di Taiwan, Cile, Argentina, India e Bangladesh, dove l'acqua a disposizione contiene fino a 70-80 volte più arsenico di quanto ammesso negli Usa (50 ppb) le statistiche indicano che il rischio di cancro è molto elevato. Ciò ha indotto a considerare l'arsenico cancerogeno per l'uomo. Tuttavia si deve osservare che mentre l'aumento del rischio di cancro per l'uomo associato all'uso del tabacco o ad alcuni alimenti è stato confermato su animali sottoposti alle diete opportune, i composti arsenicali non hanno dato luogo a tumori negli animali.

Un composto chimico viene considerato cancerogeno quando è genotossico, cioè quando reagisce con il DNA ed è mutageno. Eccezionalmente un composto chimico può favorire l'insorgere di tumori, pur non essendo mutageno, se inibisce la riparazione del DNA e favorisce la crescita cellulare, e questo sembra il caso dell'arsenico. Così per esempio un'alta concentrazione di arsenico favorisce la formazione di cancro alla pelle per esposizione alla luce ultravioletta e il tabacco favorisce il cancro ai polmoni e così via.

Da ciò risulta che l'attuale massima concentrazione dell'arsenico in acqua di 50 ppb ammessa in Usa, che ora si vuole diminuire a 10 ppb, non dovrebbe recare alcun rischio di aumento del cancro.

*Chem. Eng. News*, 6 agosto 2001, 2.

### La crosta terrestre è più vecchia di 200 milioni di anni

Con una nuova tecnica mass-spettrometrica (*multiple-collector inductively coupled mass spectrometry*) si è riusciti a determinare le relative abbondanze di lutezio 176 e di afnio 176 in una roccia la cui età era stata determinata con il sistema  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ . Si è così determinata con precisione maggiore di quanto fosse avvenuto finora il valore della costante di decadimento  $\beta$  del  $^{176}\text{Lu}$  a  $^{176}\text{Hf}$ . In conseguenza del nuovo valore di questa costante le età delle rocce sinora misurate per questa via sono di fatto da aumentarsi del 4%.

Da questo studio risulterebbe che la crosta si sia formata sulla Terra molto presto, quando il nostro pianeta aveva solo 300 milioni di anni e che, almeno una parte della crosta primitiva, abbia retto all'intenso bombardamento meteorico, cessato circa 3,9 miliardi di anni fa.

E. Sherer *et al.*, *Science*, 2001, **293**, 683.

### Un possibile vaccino per la malaria

Un passo cruciale che deve compiere il parassita *Plasmodium falciparum*, che provoca la forma più grave di malaria, per generare la malattia, è il suo ingresso negli eritrociti e ciò avviene in seguito all'attacco agli eritrociti stessi da parte di una proteina superficiale del parassita, indicata come MSP-1.

In quest'ultima vi è una sequenza di 20 amminoacidi, noti come peptide 1513, essenziali per l'attacco.

Per preparare un possibile vaccino si è in un primo tempo determinato quali tra i 20 residui amminoacidici siano essenziali per stabilire il legame di questo peptide con gli eritrociti, e si è preparata una sequenza amminoacidica contenente questi amminoacidi essenziali, in un peptide ciclico.

I peptidi lineari infatti vengono rapidamente idrolizzati, a differenza di questi peptidi ciclici che si legano agli eritrociti con grande affinità e producono una risposta immunitaria, come è stato confermato sperimentando sulle scimmie.

M. Patarroyo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2631.

### Il latte medicina per l'Alzheimer?

Il morbo di Alzheimer è attribuito alla perdita progressiva delle cellule nervose cerebrali, provocata dalla formazione di placche dette  $\beta$ -amiloidali nel cervello degli ammalati. Attualmente

si cerca di contrastare il progredire di questa malattia con il messaggero chimico acetilcolina, ma questo trattamento, di effetto limitato, agisce più sui sintomi che sulle cause della malattia. Si è ora scoperto che un polipeptide ricco di prolina, ricavato dal colostro umano e chiamato colostrina, ha un effetto terapeutico sui pazienti di Alzheimer.

Il colostro è presente nel latte delle puerpere, nei primi giorni dopo il parto, e la sua attività veniva attribuita agli anticorpi in esso contenuti, ma ora è evidente che altri suoi componenti sono importanti.

Non è ancora del tutto chiaro come agisca la colostrina: si è osservato che essa rende le cellule nervose più adesive e ne promuove la differenziazione e la rigenerazione, e vi è la possibilità che possa dissolvere le placche amiloidi.

Si sta ora sperimentando con colostrina, ottenuta dal latte di pecora, e questi nuovi trattamenti dell'Alzheimer potrebbero essere possibili tra un paio di anni.

*Chemistry in Britain*, settembre 2001, 22.

### Nuovi peptidi ad azione antibiotica

È stata studiata una classe di composti che potrebbe costituire un nuovo gruppo di antibiotici, capaci di eliminare anche i batteri infettivi che hanno acquisito resistenza agli antibiotici correnti. Si tratta di  $\alpha$ -peptidi ciclici composti da 6-8 residui amminoacidici e da almeno un residuo acido che favorisce l'attacco del peptide alla membrana batterica, di carica negativa. Questi peptidi sono risultati attivi *in vitro* verso lo *Staphylococcus aureus* e l'*E. coli* resistenti agli antibiotici, mentre non hanno alcun effetto sui globuli rossi del sangue.

Nelle prove sugli animali è risultato che una singola dose di uno di questi peptidi permette la sopravvivenza di topi, inoculati da uno dei sunnominati batteri, a differenza di topi non trattati che, in seguito a inoculazione, muoiono entro 24 ore.

Erano noti precedentemente polipeptidi lineari utilizzati in natura come antibiotici da piante e animali, ma il loro uso come farmaci era risultato impossibile per la difficoltà che essi hanno di raggiungere il sito dell'infezione senza essere idrolizzati.

I nuovi peptidi ciclici costituiscono perciò un attraente complemento all'arsenale corrente di antibiotici naturali.

R. Ghadiri *et al.*, *Nature*, 2001, **212**, 452.

### Composti organosilicici nei biofluidi

Una soluzione di gluconato di sodio, a pH 7, lasciata in contatto per quattro settimane con silice amorfa, contiene la maggior parte del silicio o disciolto in forma inorganica, come acido mono e di-silicico, e una parte minore in forma di un complesso organosilicico pentacoordinato contenente due molecole di zucchero per ogni acido silicico.

I silicati rappresentano la classe più vasta di composti chimici inorganici e i carboidrati sono i composti organici più abbondanti in natura, ma, benché si fosse in diversi casi ipotizzato che essi possano interagire formando composti solubili, non se ne aveva finora alcuna prova.

Risulta ora invece che i complessi tra gli zuccheri e l'acido silicico sono tanto stabili che si possono osservare nelle condizioni presenti nei biofluidi.

S.D. Kinrade *et al.*, *Chem. Commun.*, 2001, 1564.