



I fluoruri di oro

Il più noto tra i fluoruri di oro è AuF_3 , che dà luogo a fluorati $\text{M}[\text{AuF}_4]$ assai stabili. AuF e AuF_2 non sono stati sinora isolati e Au_3F_8 va inteso come il sale $\text{Au}(\text{AuF}_4)_2$. Dell'oro(V) sono noti gli esafluorati, tra cui $\text{Cs}^+[\text{AuF}_6]^-$ e $[\text{O}_2]^+[\text{AuF}_6]^-$. Quest'ultimo può essere ottenuto cristallino da fluoruro di idrogeno e ha struttura ottaedrica. AuF_5 è stato ora ottenuto da $[\text{O}_2]^+[\text{AuF}_6]^-$ per riscaldamento a 150-180 °C.

Le misure roentgenografiche su cristalli di AuF_5 , ottenuti per sublimazione, indicano che esso è dimero, a differenza di tutti gli altri pentafluoruri noti, che sono monomeri, tetrameri o polimeri. La dimerizzazione di AuF_5 indica che AuF_5 ha maggiore affinità per lo ione fluoruro di ogni altro fluoruro (BF_3 , PF_5 , AsF_5 , AlF_3 , SbF_5). Le soluzioni HF/AuF_5 sarebbero perciò un acido di Brønsted più forte di HF/SbF_5 se non fossero instabili.

I. Hwang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 19.

Senso di rotazione delle molecole gassose dopo una collisione

Una molecola biatomica allo stato gassoso, dopo un urto con un'altra molecola, balza via ruotando su se stessa (*spinning*).

Per la prima volta si è ora riusciti a misurare in un caso la direzione di questa rotazione, che può essere oraria o antioraria.

In particolare si è osservato che quando molecole di NO, colpite da un raggio di atomi di argo, si disperdono deflettendosi in tutte le direzioni, ruotano per ogni particolare direzione, per la maggior parte nello stesso senso. Così, per esempio, ad un angolo di 45°, il 70% dell'NO ruota in senso orario, mentre ad un angolo di 60°, la maggior parte ruota in senso antiorario.

Si è inoltre osservato che, considerando via via tutti i possibili angoli di deflessione, le "preferenze rotative" si alternano da senso orario a senso antiorario, con un andamento oscillatorio complicato.

Questo risultato è stato ottenuto usando luce laser polarizzata circolarmente nell'una e nell'altra direzione. La rotazione dell'NO si riconosce profittando del fatto che molecole a prevalente senso di rotazione orario o antiorario interagiscono in modo diverso con la luce polarizzata circolarmente, a seconda che questa sia destra piuttosto che sinistra.

E. Wilson, *Chem. Eng. News*, 17 novembre 2001, 9.

Aumento di CO_2 e crescita delle piante

L'aumento della concentrazione del CO_2 atmosferico, dalle 270 ppm dell'anno 1870 alle attuali 370 ppm, provocherà, secondo la maggior parte degli scienziati che si occupano di climatologia, un innalzamento della temperatura terrestre.

I biologi hanno ora tentato di capire come le piante risponderanno all'aumento del CO_2 , ma il fatto di avere condotto la sperimentazione in serra con eccesso di CO_2 , ha impedito in un primo tempo un confronto significativo con le piante che crescono all'aperto. In un nuovo esperimento della Duke University, una zona di una foresta di pini della specie *Pinus taeda* è stata mantenuta in un'atmosfera con una concentrazione di CO_2 di 560 ppm pari a quella prevista nel 2050, senza alcuna alterazione delle altre condizioni esterne, quali la natura del terreno e gli eventi climatici (vento, precipitazioni, siccità, temperatura) in modo che il confronto con il resto della foresta fos-

se significativo. Nei primi tre anni gli alberi della zona ad alta concentrazione di CO_2 sono cresciuti del 25% in più dei controlli. Nel quarto anno si è avuta però una crescita minima che potrebbe essere attribuita al fatto che, per l'aumentata crescita, fosse venuta a scarseggiare la disponibilità di azoto.

Contemporaneamente alla velocità di crescita si è notato un fortissimo aumento, sino al 300%, nella produzione di semi, mentre non si è potuto indagare se alla crescita più rapida corrisponde, o meno, un invecchiamento precoce delle piante.

L. Tangle, *Science*, 2001, **292**, 37.

Siti di legame nelle proteine

La conoscenza della sequenza degli amminoacidi di una proteina e la sua struttura tridimensionale non sono sufficienti a stabilire la funzionalità, quasi invariabilmente legata alla ricognizione specifica di molecole da parte di tasche di legame della proteina stessa. Perciò proteine che svolgono funzioni simili devono condividere tasche di ricognizione paragonabili.

È quindi possibile individuare nella proteina queste substrutture, costituite dalle tasche, e usare queste conoscenze per scoprire proteine con funzionalità dello stesso tipo.

G. Klebe *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 3141.

La comparsa dell'ossigeno sulla Terra

Sino a circa 2,5 miliardi di anni fa l'atmosfera della Terra, la cui crosta si è formata da circa 4,5 miliardi di anni, era priva di ossigeno e formata da azoto, biossido di carbonio, metano e gas sulfurei, emessi dai vulcani. Successivamente si svilupparono i cianobatteri, organismi primitivi, atti a compiere la fotosintesi, cioè ad utilizzare la luce solare per trasformare il biossido di carbonio in carbonio organico, liberando ossigeno. Tuttavia per i geologi si presenta un problema, per il fatto che la presenza di cianobatteri nelle rocce risale a 3,5 miliardi di anni fa, mentre l'ossigeno nell'atmosfera si è manifestato solo un miliardo di anni più tardi.

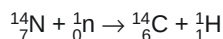
Ciò si può dedurre dal fatto che in paleosuoli, risalenti a 2,5 miliardi di anni fa, sono presenti ancora silicati ferrosi, composti di cerio(III) e altri minerali la cui presenza è incompatibile con la presenza dell'ossigeno nell'atmosfera.

D'altra parte è stato calcolato che, entro "solo" 30 milioni di anni dall'evoluzione dei cianobatteri, l'atmosfera terrestre avrebbe dovuto contenere ossigeno in quantità vicina a quella attuale. Una delle ipotesi che si fanno per spiegare questo ritardo di 1-1,2 miliardi di anni nella comparsa dell'ossigeno nell'atmosfera terrestre, è di considerare che esso, in primo tempo, sia stato consumato dalla sostanza organica - batteri morti - presenti sulla crosta terrestre e soprattutto negli oceani. Un'altra ipotesi, che non esclude la precedente, è che la lava dei vulcani e i gas vulcanici che provenivano da un mantello ricco di minerali riducenti siano stati tanto riducenti da poter consumare per un lungo tempo l'ossigeno che man mano veniva prodotto dai cianobatteri. Comunque sia, la scomparsa del metano, dovuta all'ossigeno, e quella del biossido di carbonio, dovuta alla fotosintesi, dopo pochi milioni di anni provocarono una diminuzione di temperatura che distrusse gran parte della vita primitiva prima presente sulla Terra.

J. Copley, *Nature*, 2001, **410**, 862.

La datazione con ^{14}C estesa a 45 mila anni

La datazione di reperti archeologici con il ^{14}C si basa sul fatto che tutti gli organismi viventi assumono il carbonio dall'esterno da nutrienti nei quali il rapporto isotopico ^{14}C , ^{13}C , ^{12}C è uguale a quello dell'atmosfera. In essa il ^{14}C si forma per azione dei neutroni cosmici sull'azoto:



Una volta fissato, il ^{14}C , che è radioattivo, decade e dalla misura del ^{14}C ancora presente nei reperti archeologici, si può stimare l'età del reperto stesso. Di fatto il problema non è così semplice, perché la concentrazione del ^{14}C nell'atmosfera, dovuta al flusso dei raggi cosmici, varia al volgere dei millenni, soprattutto per il cambiamento del campo magnetico terrestre, che devia la massima parte della radiazione cosmica, che altrimenti colpirebbe la Terra. Per calibrare la datazione con il radiocarbonio, gli archeologi hanno usato come punti di riferimento la crescita annuale degli anelli negli alberi e i sedimenti nei ghiacci polari e nei laghi e hanno ottenuto una curva di calibrazione che si spinge sino a 24 mila anni fa. Tuttavia il calendario basato sul radiocarbonio sarebbe estendibile sino a 50 mila anni, se si riuscisse a calibrarlo fino ad allora con la reale concentrazione di ^{14}C nell'atmosfera. Ciò ora è riuscito con lo studio di una stalagmite di una grotta delle Bahamas. Essa contiene uranio e dalla quantità di ^{230}Th , prodotto per disintegrazione di ^{238}U , si è potuta ricavare l'età di ogni suo strato, la cui velocità di crescita è risultata di 19 mm ogni 1.000 anni. Si è poi misurato il ^{14}C dei successivi strati della stalagmite dei quali era nota l'età e si è così potuta calcolare la curva di calibrazione necessaria per la datazione con il ^{14}C . Questa calibrazione, che si accorda con quella precedente per il periodo fino a 24 mila anni fa, permette ora di estendere la datazione con il ^{14}C sino a 45 mila anni. Da essa risulta, in particolare, un picco di ^{14}C tra 43,3, e 44,3 mila anni fa: questo picco viene ipoteticamente attribuito a un eccesso di radiazione cosmica dovuto a una supernova.

J.W. Beck *et al.*, *Science*, 2001, **292**, 2453.

Fili di ragno sintetici

I fili prodotti dal ragno, di natura proteica come la seta del baco, i capelli e la lana, sono il materiale più resistente noto. Se si confronta un filo di ragno con un filo di acciaio dello stesso peso, il primo ha una resistenza alla trazione 6 volte superiore. La fibra organica di sintesi più forte è, sino ad oggi, l'aramide della DuPont, messa sul mercato con il nome Kevlar, e ottenuta per polimerizzazione tra acido tereftalico e *p*-fenilendiammina, attraverso reazioni che richiedono acido solforico caldo e alta pressione. Si sta ora tentando di preparare un materiale analogo, anche per composizione, alla seta del ragno, e per ottenere questo si è prodotto un gene quanto più possibilmente simile a quello naturale del ragno *Nephila clavipes*, che produce la proteina spidroina, la cui soluzione acquosa, quando venga emessa dal ragno stesso, dà luogo alla formazione del filo. Questo gene è stato poi introdotto in piante di tabacco e di patate, usando come vettore il batterio infettivo per le piante *Agrobacterium tumefaciens*. Si sono così ottenute piante contenenti sino al 2% di spidroina. Un'altra via per ottenere spidroina è stata quella della modificazione genetica di capre allo scopo di far loro produrre latte contenente questa protei-

na. Sono ora in corso esperimenti per riuscire a filare soluzioni acquose di spidroina in modo di ottenere la sua polimerizzazione in maniera simile a quanto avviene nel ragno.

E. Willcocks, *Chemistry in Britain*, ottobre 2001, 19 e M. Gross, *ibid.*, 34.

Plastica che ripara le proprie crepe

È in fase di produzione, in seguito a positive prove di laboratorio, una resina di sintesi che automaticamente ripara le piccole crepe della propria struttura, provocate da sforzi, dalla corrosione o dall'invecchiamento, aumentando così di molto la propria stabilità. Questo viene ottenuto producendo una resina epossidica che contiene il 10% di microcapsule di dicitlopentadiene. Quando una microcrepa, che si forma sotto sforzo o per altre ragioni, allungandosi incontra una microcapsula la rompe liberando la diolefina che riempie la crepa. Subito dopo la diolefina, in presenza di un opportuno catalizzatore, presente nella plastica, polimerizza, provocando la saldatura della crepa stessa. La preparazione delle microcapsule, che sembrava uno degli aspetti più cruciali dell'esperimento è risultata molto semplice ed è stata ottenuta agitando violentemente una miscela acquosa di dicitlopentadiene, urea e formaldeide, in presenza di resorcinolo come catalizzatore, e di un emulsionante. Si ottengono così microcapsule di resina urea-formaldeide contenente il dicitlopentadiene.

S. Stinson, *Chem. Eng. News*, 19 febbraio 2001.

Nuove conoscenze sulla Luna

I campioni di terreno lunare, portati sulla Terra dalla missione Apollo, indicavano che le alture da cui i campioni stessi erano stati raccolti sono ricche di alluminio e povere di ferro e di magnesio. Più recentemente, nel 1994, la missione Clementina e, nel 1998, il Lunar Prospector Spacecraft hanno potuto confermare questo, con qualche importante eccezione. Di fatto ampie regioni delle alture sembrano essere costituite dal minerale anortosite, che si forma quando una massa fusa di roccia cristallizza lentamente, permettendo ai minerali ricchi di alluminio di galleggiare sul magma. Si deve quindi ammettere che la Luna sia stata per un certo tempo completamente fusa. L'unica possibile fonte di calore sufficiente a spiegare questa fusione sarebbe quella derivante da un impatto, che avrebbe dato origine alla Luna, tra la Terra e un grosso asteroide. Alcune ampie zone tuttavia, come il bacino Actken al polo Sud, di 2.600 km di diametro, sono ricche di ferro e titanio e si può considerare che la crosta lunare sia stratificata e che la sua parte superiore sia ricca di alluminio e quella inferiore di ferro e titanio. I cosiddetti mari lunari, superfici piane di colore scuro che coprono gli antichi bacini, sono basaltici e dovuti al vulcanismo manifestatosi, dopo la solidificazione dell'oceano magmatico, tra 4,3 e 3 miliardi di anni fa. La fortissima percentuale di titanio del basalto raccolto dall'Apollo 11, oltre trent'anni orsono, non si ritrovano in molti altri basalti e lo spessore del basalto è di poche decine di metri. Secondo le missioni "Clementina" e "Lunar Prospector" nelle regioni, sempre in ombra, ai poli della Luna vi è del ghiaccio, mentre la luna nel suo complesso è assolutamente anidra. Si considera che questo ghiaccio sia dovuto all'impatto di meteoriti contenenti acqua.

P. Spudis, *Science*, 2001, **293**, 1779.