



Scoperta di O₄ e N₄

Le molecole inorganiche O₄ e N₄, la cui possibile esistenza è stata ipotizzata da anni, sono state ora osservate per mezzo della spettrometria di massa di neutralizzazione-riionizzazione, dalla scuola del prof. Cacace dell'Università di Roma "La Sapienza". L'O₄ [1] è stato preparato neutralizzando ioni O₄⁺, già noti, ottenuti per associazione tra molecole di O₂ e ioni O₂⁺. Un raggio di questi ioni O₄⁺, accelerati a 4-8 keV e sottoposti a selezione di massa, è stato deionizzato in una cella successiva per collisione con opportune molecole. Gli eventuali ioni O₄⁺ non neutralizzati e le altre molecole cariche, sono stati subito dopo allontanati mediante un campo elettrico trasversale, in modo che il raggio contenesse solo specie neutre. Questo raggio, in una cella successiva, è stato infine riionizzato e se ne è poi determinato il suo spettro di massa, riscontrando la presenza di O₄⁺. Ciò indica che, nel raggio neutro, deve essere presente O₄, con un'emivita maggiore di 1 μs e una barriera di dissociazione superiore a 10 kcal/mole. La molecola di O₄ preparata da ¹⁶O₂ + ¹⁸O₂ non dà luogo per decomposizione in modo significativo a ¹⁶O¹⁸O, indicando che nella specie O₄ sono presenti le due distinte unità originarie O₂, che si separano senza subire scambi.

Per la preparazione di N₄ [2] si è seguita una via del tutto analoga, partendo da N₄⁺, ottenuto per bombardamento elettronico di N₂. La specie N₄ ha anch'essa un'emivita superiore a 1 μs e si calcola che la sua barriera di dissociazione sia di circa 40 kJ/mole.

Come nel tetraossigeno, anche nel tetraazoto, le due unità N₂ originarie mantengono la loro identità, senza scambiare gli atomi che le costituiscono.

[1] F. Cacace *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 4062.

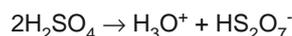
[2] F. Cacace *et al.*, *Science*, 2002, **295**, 480.

Esafluoroantimonato di triidrossosolfonio

L'acido solforico al 100% è uno degli acidi più forti, al limite dei superacidi. In esso è presente l'equilibrio

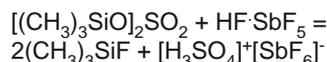


ma la struttura di H₃SO₄⁺ era sinora ignota. La completa protonazione dell'acido solforico a H₃SO₄⁺, dovrebbe essere possibile con superacidi con attività protonica H^o di circa 6 ordini di grandezza superiore a quella di H₂SO₄ (H^o=-12) come HF·SbF₅ (H^o>-21), ma viene impedita dalla reazione:



che produce ione ossonio.

Se, per evitare la formazione di ioni H₃O⁺, si usa, anziché l'acido solforico, il suo estere bis(trimetilsililico) si può ottenere, cristallino, l'esafluoroantimoniato di triidrossosolfonio:



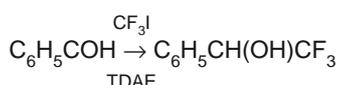
La struttura molecolare del corrispondente derivato deuterato, ottenuto con DF·SbF₅, determinata per via roentgenografica, dimostra che 3 delle 4 distanze S-O hanno lunghezze inter-

medie tra i legami S-O singoli e quelli doppi di H₂SO₄, mentre la quarta distanza è paragonabile a quella S=O.

R. Minkwitz *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2001, **41**, 111.

Nuova via per l'introduzione di gruppi CF₃

La preparazione di composti organici contenenti il gruppo trifluorometile avviene comunemente mediante l'uso di (CH₃)₃SiF₃ come reagente. Viene ora suggerito un procedimento alternativo di costo minore, cioè la riduzione fotoindotta di CF₃I da parte di tetra-*cis*-(dimetilammino)etilene (TDAE). La reazione avviene in dimetilformammide a temperatura tra -20/+20 °C, mediante irradiazione con una semplice lampada solare, con rendimenti superiori al 70%:



W.R. Dolbner Jr. *et al.*, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 4271.

Endometallofullereni per uso medico

In un arco elettrico tra due elettrodi di grafite impregnati di Sc₂O₃, in atmosfera di azoto, si forma con buona resa, il fullerene C₈₀, nel cui interno viene ingabbiato il nitruro di scandio, Sc₃N. Questo composto, Sc₃N@C₈₀, può essere funzionalizzato in modo che esso diventi solubile in acqua.

I composti di questo tipo vengono considerati molto interessanti in medicina in quanto possono provvedere agenti contrastanti per la risonanza atomica nucleare o essere usati per introdurre radionuclidi nel corpo umano. In confronto ai comuni complessi metallici, i derivati endoedrici dei radionuclidi hanno una stabilità estremamente maggiore e quindi minore tendenza a lasciar sfuggire il metallo radioattivo.

R. Dagani, *Chem. Eng. News*, 28 gennaio 2002, 15.

Causa del cattivo odore della birra esposta alla luce

È noto che la birra viene posta in commercio in bottiglie scure perché, esposta alla luce, assume un odore disgustoso, simile a quello prodotto dalle ghiandole della puzzola.

Ora, sottoponendo alla fotodegradazione un gruppo di sostanze, dette isoumoloni, che si trovano nel luppolo, è risultato che queste danno luogo a radicali che reagiscono con le proteine ricche di zolfo del malto d'orzo, generando il 3-metilbut-2-ene-1-tiolo (CH₃)₂C=CHCH₂SH. Il luppolo, componente essenziale nella produzione della birra, le impartisce il profumo e il gusto, inibisce la crescita batterica ed è importante per la schiumosità: l'orzo ne è la materia prima. Lo sgradevole odore dovuto a questa molecola solforata, del tutto analoga al principio maleodorante della puzzola, è percepito dall'uomo a una concentrazione di poche parti per 10¹².

Se si riuscirà ad evitare questa reazione di fotodegradazione, si otterrà un notevole risparmio nella produzione della birra, in quanto essa potrà essere posta in commercio in bottiglie di vetro chiaro, di minor costo.

D.E. Forbes *et al.*, *Chem. Eur.*, 2001, **7**, 4553.

Tumori bersagliati dall'interno

Già vent'anni orsono si affermava il concetto di poter combattere i tumori solidi iniettando sostanze radioattive legate ad anticorpi che si fissassero al tumore stesso.

Ora è stato sperimentato un metodo in cui si inietta un emettitore α di alta energia usando l'attinio-225, chelato a un legante tridentato cui è collegato l'anticorpo capace di legarsi alle proteine della superficie del tumore. Con il decadere dell'attinio e degli atomi a vita breve da esso generati, le particelle α distruggono il tumore.

Una singola iniezione ha fatto diminuire nei topi cancri alla prostata o linfomi e ne ha di molto prolungata la vita.

D.A. Sheinberg *et al.*, *Science*, 2001, **294**, 1537.

Nuova funzione del colesterolo

I neuroni sono connessi tra loro per mezzo di collegamenti, detti sinapsi, ma, affinché la comunicazione nervosa abbia luogo, è necessario un altro fattore, fino ad ora ignoto, prodotto dalle cellule cerebrali, dette ghiali.

Questo fattore è stato ora individuato nel colesterolo. Gli stessi neuroni cerebrali producono abbastanza colesterolo per poter sopravvivere e crescere, ma, senza il colesterolo prodotto dalle cellule ghiali, la funzionalità delle sinapsi è limitata. D'altra parte il cervello non può utilizzare il colesterolo del sangue, in quanto le lipoproteine ad esso collegate sono troppo voluminose.

Questa scoperta potrebbe avere implicazioni nel capire e curare il morbo di Alzheimer, in quanto la perdita della plasticità sinaptica, che si osserva in questa malattia, è da tempo considerata legata a una lipoproteina cerebrale trasportatrice di colesterolo.

F.W. Pfrieger *et al.*, *Science*, 2001, **294**, 1354.

Refrigeranti magnetici

L'applicazione di un intenso campo magnetico a un metallo magnetico, come per esempio il gadolinio, provoca l'allineamento degli spin atomici, con una diminuzione di entropia che produce il riscaldamento del metallo.

Se si raffredda il metallo riportandolo a temperatura ambiente, e si elimina il campo magnetico, si ha quindi un intenso raffreddamento.

Si può perciò utilizzare il ciclo magnetizzazione-raffreddamento-demagnetizzazione come ciclo frigorifero.

Questo ciclo impiega meno energia dell'usuale ciclo frigorifero, basato sulla compressione-raffreddamento-decompressione di un gas, ma esso richiedeva, sino ad oggi, campi magnetici elevatissimi, dell'ordine di 5 tesla, che implicano l'uso di superconduttori.

Si è ora trovata una lega metallica, $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$, che, per dar luogo all'allineamento degli spin, richiede un campo magnetico di 2 tesla, quale può essere prodotto da un forte magnete permanente.

Questa scoperta potrebbe aprire la strada alla produzione industriale di refrigeranti magnetici, in concorrenza con quelli usuali ad espansione di gas.

E.H. Brück *et al.*, *Nature*, 2002, **415**, 150.

Il vino rosso aiuta il cuore

L'affermazione che i bevitori hanno sempre fatto, che il vino rosso previene malattie cardiache, ma che molti consideravano una giustificazione infondata, trova ora supporto scientifico. Infatti si è dimostrato che anche una piccola quantità di vino rosso provoca l'inibizione della sintesi dell'endotelina-1 (ET-1), un peptide che causa la contrazione delle vene e che quindi è collegato ai disturbi coronarici.

I vini rossi, ricchi di polifenoli hanno questo potere inibitorio molto di più di quelli bianchi o rosé, tanto che si stima che un bicchiere al dì sia sufficiente per inibire completamente la sintesi di ET-1.

È stato dimostrato che il vino rosso agisce sulla fosforilazione della tirosina nelle cellule endoteliali e ne causa un cambiamento morfologico. Si spera di poter sviluppare per questa via dei farmaci che prevengono l'arteriosclerosi.

R. Corder *et al.*, *Nature*, 2001, **414**, 2001.

Polli e pesci anziché topi nelle ricerche genomiche

I polli e un particolare pesce orientale (*pufferfish*) potrebbero nel prossimo futuro sostituire i topi come animali di studio per la genetica.

A questo scopo si sta studiando il genoma di questi animali. Il vantaggio maggiore che i polli hanno sui topi, come animali da laboratorio, è che i loro embrioni si sviluppano in un uovo e non nel corpo della madre. Questo rende molto più agevole il loro studio dal punto di vista genetico.

D'altra parte il genoma del *pufferfish* è di 8 volte più compatto di quello dell'uomo, in quanto contiene poco DNA inattivo ("junk") e ciò permetterà di identificare e paragonare importanti regioni del genoma umano a quello del pesce.

Le ricerche sulla funzione dei geni sono state condotte fino ad ora quasi esclusivamente sui topi in quanto questi sono l'unico vertebrato, oltre l'uomo, di cui è nota l'intera sequenza genetica.

Sia il genoma del pollo sia quello del *pufferfish* sono molto simili a quello dell'uomo e la loro investigazione aiuterà a capire e codificare il genoma umano.

Chemistry in Britain, dicembre 2001, 10.

La proteina antitumorale p53 potrebbe accorciare la vita

È noto che la proteina p53 sembra, più di ogni altra, contribuire alla difesa naturale contro il manifestarsi di tumori.

A questa proprietà positiva della p53, appare ora associata una proprietà negativa, che risulta da ricerche effettuate su due ceppi di topi.

Questi topi, infatti, quando vengono protetti dalla formazione di tumori da un eccesso di p53, invecchiano rapidamente e muoiono prima dei topi normali.

Benché il meccanismo che produce questo effetto sia del tutto ignoto, si deve considerare la "possibilità allarmante che l'invecchiamento possa essere un effetto laterale dei processi di salvaguardia naturale che ci protegge dai tumori".

L.A. Donehower *et al.*, *Nature*, 2002, **415**, 45.