



### Composti dell'oro con lo xeno

Da parte della scuola del prof. Konrad Seppelt dell'Università di Berlino [1] due anni fa venne isolato il primo composto con legami Au-Xe e precisamente un sale del catione  $[\text{AuXe}_4]^{2+}$ . Procedendo in questa ricerca, la stessa scuola ha ora ottenuto molti altri composti di questa classe [2] e precisamente i sali dei cationi *cis* e *trans*  $[\text{AuXe}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Xe-Au-F-Au-Xe}]^{3+}$  e *trans*- $[\text{AuXe}_2\text{F}]^{2+}$  con gli anioni  $[\text{SbF}_6]^-$  e  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ . Si noti che nel catione  $[\text{AuXe}_2\text{F}]^{2+}$  l'oro ha lo stato di ossidazione tre, a differenza di tutti gli altri casi.

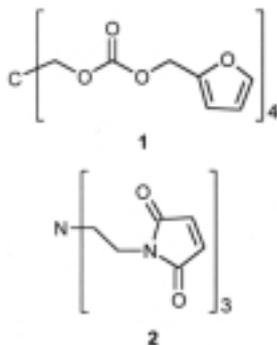
Tentativi di ottenere il corrispondente composto con il cripto sono invece falliti.

[1] K. Seppelt *et al.*, *Science*, 2000, **290**, 117.

[2] K. Seppelt *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **41**, 454

### Polimero che si autoripara

Il polimero che si ottiene per mezzo di una cicloadizione Diels-Alder tra il composto **1**, contenente quattro gruppi dieni furanici, e l'ammina terziaria **2**, contenente tre gruppi maleidimminici dienofili, si presenta come un solido trasparente simile a una resina epossidica.



Quando all'interno di un manufatto di questo polimero si manifesta una crepa (*crack*), questa scompare per riscaldamento tra 120-150 °C. Si ritiene che il calore riattacchi il furano alla maleimide, che si erano separati, con reazioni retro Diels-Alder, quando la crepa si era propagata. A differenza di altri polimeri che si autoriparano, in questo caso non è necessaria l'aggiunta del monomero o di un catalizzatore.

F. Wudl *et al.*, *Science*, 2002, **295**, 1699.

### Liquido ionico ad alta conducibilità

I liquidi ionici hanno alcuni vantaggi sulle soluzioni elettrolitiche tradizionali specialmente in termini di bassa corrosività, alta stabilità termica e tensione di vapore, praticamente nulla. Essi potranno essere usati per diverse applicazioni elettrochimiche, come elettroliti di batterie, celle a combustibile e simili, ma quelli sperimentati sino ad oggi presentavano una conducibilità molto inferiore rispetto agli elettroliti tradizionali.

Si è ora preparato un liquido ionico ad alta conducibilità (100 millisiemens  $\text{cm}^{-1}$ ) facendo reagire il cloruro di 1-etil-3-metilimidazolio con fluoruro di idrogeno anidro.

L'addotto che si ottiene è un sale fuso di bassa viscosità, stabile all'aria, che può essere trattato con l'usuale vetreria di laboratorio.

Y. Ito *et al.*, *J. Electroch. Soc.*, 2002, **149**, D1.

### Nuovo farmaco per i tumori del sangue

Per i malati di mieloma multiplo o di linfoma non-Hodgkin si prospetta una nuova terapia. Il mieloma multiplo, che costituisce circa l'1% dei casi di cancro, è caratterizzato da una proliferazione anomala di cellule plasmatiche nel midollo osseo e provoca intollerabili dolori alle ossa. Esso viene curato con la chemioterapia o con il trapianto di cellule sane di sangue, con parziale remissione dei sintomi, ma senza risultati curativi.

Il linfoma non-Hodgkin è un cancro dei linfociti, le cellule bianche del sangue che fanno parte del sistema immunitario, e si cura mediante radio- o chemioterapia. Ora è stato scoperto che gli inibitori proteosomici uccidono, in queste malattie, le cellule cancerose molto di più delle cellule sane. I proteosomi sono essenziali per lo sviluppo cellulare e di molte proteine, tra cui le proteine p53 e p27. Il trattamento di nove malati di mieloma multiplo con l'inibitore proteosomico pS 341, prodotto dalla Millennium Pharmaceuticals, ha dato risultati molto positivi in 8 di essi. Si sta ora sperimentando questo farmaco in 15 centri degli Usa, per studiare la sicurezza e l'efficacia nel mieloma multiplo e in altri tumori del sangue.

*Chemistry in Britain*, novembre 2001, 17.

### Presenza di zuccheri in due meteoriti

Alla lista di molecole organiche, presenti sulla Terra quando ebbe inizio la vita, si deve ora aggiungere la classe degli zuccheri. Infatti nel meteorite Murchinson, caduto in Australia nel 1969 e in quello Murray, caduto nel Kentucky (Usa) nel 1950, sono stati riscontrati il diidrossiacetone e altri polioli, con un numero di atomi di carbonio da 3 a 6.

Questi due meteoriti rappresentano campioni del materiale primordiale del sistema solare di 4,5 miliardi di anni fa, e fino ad oggi, tra le molecole organiche presenti nei meteoriti, gli zuccheri risultavano assenti. Avere ora osservato la loro presenza potrà favorire la comprensione dei fenomeni chimici che hanno dato origine alla vita.

R. Rawls, *Chem. Eng. News*, dicembre 2001, 8.

### Datteri come medicina?

Nel folclore degli arabi i datteri vengono considerati capaci di guarire il cancro e varie malattie infettive. Si è ora scoperto che, di fatto, in essi sono presenti composti capaci di eliminare i radicali liberi e prevenire così i danni provocati da questi sulle macromolecole e sui geni. Inoltre i datteri hanno proprietà antimutagene e riducono, per esempio, la mutagenicità del benzo(a)pirene dell'80%. Si sta ora cercando di identificare quali siano i composti, presenti nei datteri, responsabili delle proprietà antiossidanti e antimutagene di questi frutti.

*Chemistry in Britain*, febbraio 2002, 15.

### Le proteine correttamente ripiegate sono metastabili?

Nella malattia della mucca pazza, più scientificamente encefalopatia spongiforme bovina (BSE), la proteina prione PrP subisce una trasformazione strutturale, dando luogo a un aggregato "malripiegato" (*misfolded*) Pr(Sc). Questa aggregazione è associata a una transizione dalla struttura secondaria normale correttamente ripiegata a una struttura collassata ricca di strati  $\beta$ . Altre malattie associate al malripiegamento di proteine sono note, tra cui il morbo di Alzheimer e quello di Creutzfeld-Jacob.

Generalmente questo malripiegamento è spontaneo: per ragioni ignote, specialmente in seguito all'invecchiamento, proteine normali si aggregano generando lo stato patologico, ma, in una minorità dei casi, vi è una causa genetica. Alcune di queste malattie sono infettive in quanto gli aggregati proteici malripiegati interagiscono con quelli normali trasformandoli irreversibilmente nello stato malripiegato.

Il fatto rilevante, in tutti i casi di malattia da malripiegamento, dal punto di vista termodinamico, è l'irreversibilità del processo di aggregazione e la stabilità eccezionale dell'aggregato. Ciò crea anche dei problemi medici in quanto l'aggregato proteico è resistente agli agenti disinfettanti, con possibilità quindi di contaminare strumenti chirurgici.

Si fa ora l'ipotesi che il dogma di C.B. Anfinsen, secondo cui le proteine non ripiegate si dispieghino spontaneamente nella forma correttamente ripiegata, sia valido solo per le proteine isolate o in soluzione molto diluita.

Nel caso di maggiori concentrazioni, l'evidenza sperimentale per moltissime proteine è che lo stato più stabile, con la minima energia di Gibbs, sia quello di aggregato. Lo stato "correttamente ripiegato" invece potrebbe rappresentare solo un minimo locale della curva dell'energia. Se ciò è vero, in un tempo infinito, tutte le proteine si dovrebbero trasformare nello stato aggregato.

E. Gazit, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 257.

### Sintesi automatizzata di oligosaccaridi e loro uso come vaccini

La malaria colpisce ogni anno da 300 a 500 milioni di individui e ne uccide molti milioni. Sono disponibili farmaci antimalarici, tra cui la cloroquina, ma molte varianti del *Plasmodium falciparum* hanno sviluppato resistenza ad essi.

La tossina prodotta dalla malaria contiene una specie carboidratica, che potrebbe essere imitata (*mimicked*) per creare un vaccino. Questa via che, fino ad ora, era parsa impraticabile per le difficoltà che si presentavano nel sintetizzare i carboidrati, è stata ora resa possibile, dopo la messa a punto di un sintetizzatore automatizzato di carboidrati, che può produrre gli oligosaccaridi di interesse biologico in un tempo 100 volte minore di quanto precedentemente necessario (P.H. Seeberg *et al.*, *Science*, 2001, **291**, 1523).

Di fatto, dopo aver provato che l'oligosaccaride della tossina malarica agisce come vaccino nei topi, proteggendoli per circa il 70%, è stato prodotto, con la nuova tecnologia, un oligosaccaride, di struttura simile a quella del prodotto naturale, che dà, come vaccino sui topi, la stessa risposta del prodotto

naturale stesso. Anche nel parassita della *Leishmania*, un'altra malattia tropicale che colpisce 2 milioni di persone ogni anno, è presente, in superficie, un oligosaccaride assai complesso.

Questo oligosaccaride, prodotto con la nuova tecnologia, legato a una proteina, e, usato come vaccino, ha dato risultati iniziali interessanti.

S. Borman, *Chem. Eng. News*, 21 gennaio 2002, 43.

### Invecchiamento del vino

I vini pregiati vengono generalmente invecchiati in botti di quercia e i composti volatili che essi assorbono dal legno ne migliorano la qualità e le caratteristiche. Questo era noto da secoli, ma non si sapeva se il legno a sua volta non assorbisse durante l'invecchiamento una parte dei composti volatili presenti originariamente nel vino.

Per studiare queste interazioni si è creato un "vino modello" artificiale a base idroalcolica contenente acidi malico e acetico e solfati di potassio e di magnesio e lo si è portato a pH=3,5 con idrossido di sodio.

Si sono poi aggiunti alcuni composti dell'aroma, tra cui acetato isoamilico, linaloolo, 2-feniletanolo, benzaldeide,  $\beta$ -ionone ed etilalcanoato, in quantità tra 5 e 8 ppm. Sono stati poi immersi nel vino modello dei frammenti di legno di quercia e si è lasciato il tutto, senza agitazione a 10 °C e al buio per 60 giorni.

È risultato che a questo punto una buona parte degli aromi era stata assorbita dal legno e completamente il  $\beta$ -ionone.

L'ammontare dell'assorbimento è funzione del rapporto tra la superficie del legno e il volume della soluzione, ma non è legato né alla solubilità né alle proprietà idrofobe. degli aromi introdotti e quindi si deve considerare che esso sia dovuto alle caratteristiche acido-base e di polarità del legno.

Questo suggerisce un modo più pratico per invecchiare il vino, cioè di mantenerlo al riparo dalla luce e dall'aria per un certo periodo in presenza di frammenti di legno.

*Chemistry in Britain*, novembre 2001, 16.

### Possibilità di vita ad alte pressioni

È stato ora provato che i comuni batteri possono vivere a pressioni ben più alte di quanto precedentemente creduto. Così l'*Escherichia coli* e la *Shewanella oneidensis*, sottoposte a pressioni 16 mila volte maggiori di quella atmosferica, alle quali l'acqua è solida a temperatura ambiente, rimangono intatte e capaci di movimento e metabolismo per 30 giorni e tornano completamente vitali quando vengono riportate a pressione ambiente.

Ciò induce a considerare che, per quanto riguarda la pressione, le regioni del nostro sistema solare in cui è possibile la vita siano molto più ampie di quanto sinora creduto e comprendano, per esempio, le estremità polari ghiacciate di Marte e i profondi ghiacci delle lune di Giove, quali Europa, Callisto e Ganimede. Anche sulla Terra le profondità sino a 150 km potrebbero, quindi, ospitare la vita.

A. Sharma *et al.*, *Science*, 2002, **295**, 1514.