



Uso contemporaneo di luce e di pressione per la polimerizzazione

Molte reazioni chimiche vengono favorite da un'alta pressione mentre altre vengono indotte per irradiazione.

Viene ora descritto un caso in cui pressione e irradiazione, agendo simultaneamente su un sistema, producono un effetto particolare. Il butadiene si dimerizza lentamente ad altissima pressione (0,7 gigaPa), mentre può essere polimerizzato cataliticamente ad alta temperatura, producendo però una miscela di *cis* e *trans*-polibutadiene. Viceversa se si sottopone butadiene sotto pressione all'irradiazione, con un raggio laser di 488 nm, si ottiene in modo quantitativo *trans*-polibutadiene. Si ritiene che in questa reazione la pressione generi un particolare allineamento delle molecole e che il raggio laser provochi uno stato elettronico specifico che consente la formazione del polimero.

Se questa reazione potrà essere portata su scala industriale, si sarà ottenuto un procedimento verde senza l'uso di solventi, catalizzatori o iniziatori radicalici.

R. Bim, *Science*, 2002, **295**, 2058.

Corrosione dell'acciaio al cromo

I comuni acciai inossidabili sono leghe di ferro-cromo al 13-25% di cromo e debbono la loro inossidabilità al sottile strato di ossido di cromo che si forma sulla loro superficie, proteggendoli dalla corrosione.

Tuttavia, in certe loro applicazioni, subiscono una particolare corrosione che porta alla formazione di piccoli fori che possono dar luogo a perdite di liquido o agire da punto di partenza per fratture.

Si è ora individuato il modo di formazione di questa corrosione localizzata. Durante la lavorazione dell'acciaio si formano dei granuli microscopici di solfuro di magnesio e, in una zona di 0,1 mm intorno ad essi, si nota una riduzione della quantità di cromo. In questa zona, la protezione del cromo diventa insufficiente ed è possibile l'attacco da parte di ioni cloruro.

La presenza di cloruri di ferro(II) o cromo(III) intorno ai granuli di solfuro di manganese, provoca per via elettrochimica la loro dissoluzione con formazione di uno straterello di zolfo elementare che racchiude una soluzione acida di solfuro e cloruro che corrode l'acciaio formando i piccoli fori.

Per evitare questa corrosione non sembra attuabile la via di ridurre le impurezze di zolfo che sono già dell'ordine dello 0,002%, anche in considerazione che un loro ulteriore abbassamento diminuirebbe la lavorabilità (*machinability*) dell'acciaio.

Si potranno piuttosto sviluppare procedimenti di trattamento termico che portino alla redistribuzione del cromo nell'intorno delle nucleazioni di MnS.

Chemistry in Britain, aprile 2002, 17.

Composto di coordinazione di Co⁺

Facendo agire CoBr₂ con potassioantracene in THF, si ottiene il sale dell'anione bisantracene-cobaltato(-1), [Co(C₁₄)₂]⁻ in cui un atomo di Co⁺ si coordina a 4+4 atomi di carbonio termi-

nali di due molecole di antracene. È questo il primo esempio di composto di coordinazione di un metallo di transizione avente solo l'antracene come legante ed è molto interessante in quanto esso agisce, in alcune reazioni, come sorgente di anioni cobalto. Così, per esempio, con 1,3,5-cicloottatetraene (cot) dà luogo a [Co(cot)₂]⁻.

J. Ellis *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1211.

Il cacao è un medicinale

Gli indiani d'America Kuna, che vivono nelle isole San Blas al largo della costa caraibica di Panama, non manifestano ipertensione con l'aumento dell'età, benché seguano una dieta ricca di sale. Questa caratteristica non è però dovuta a un gene protettivo, in quanto viene persa quando gli stessi Kuna lasciano la loro isola.

Studiando la loro dieta è risultato che essi consumano molto cacao, da essi stessi prodotto, che contiene flavonoidi, in particolare procianidine, in quantità molto maggiori dei derivati del cacao commerciali che hanno subito vari trattamenti, anche fermentativi.

È risultato inoltre che volontari, cui veniva somministrato cacao non raffinato, presentavano un rapporto nitrato/nitrito nelle urine superiore alla media, come se i flavanoli del cacao attivassero l'enzima ossidonitricosintasi. Quest'ultimo produce nel corpo una serie di effetti positivi in quanto, prodotto dai vasi del sangue, apre le arterie facilitando il flusso sanguigno e riducendo la pressione, ed agisce analogamente nei tubuli del rene.

In seguito a questi risultati alcuni produttori di cioccolato stanno lanciando un nuovo prodotto in cui il livello naturale di flavonoidi viene mantenuto.

Chemistry in Britain, aprile 2002, 18.

Nuovo metodo di tintura delle fibre cellulosiche

La tintura del cotone è un procedimento chimico assai sporco dal punto di vista ambientale. Essa si ottiene generalmente trattando la fibra cellulosica con una soluzione a pH 11 affinché sulla sua superficie si formino gruppi OH capaci di legare il colorante. Si aggiunge poi il colorante e, successivamente, solfato di sodio, che provoca la precipitazione del colorante sulla fibra. La tintura si chiude con un lungo lavaggio.

Questa operazione dà luogo, come residuo, a un'abbondante soluzione acquosa colorata salina e alcalina, che, se non viene trattata opportunamente, inquina fiumi e laghi.

Viene ora proposta una via per semplificare questo procedimento, cioè di pretrattare il cotone con un nuovo polimero proposto dalla Uniqema (Usa). Questo polimero, la cui natura è per ora tenuta segreta, contiene dei siti cationici che provocano l'assorbimento del colorante senza l'aggiunta di solfato e inoltre gruppi amminici primari capaci di legare il colorante molto più tenacemente degli ioni OH⁻, anche in soluzione neutra.

Oltre al vantaggio di avere come residuo una soluzione neutra, vi è quello di fissare in modo pressoché quantitativo il colorante usato, evitando la perdita del 40% di esso, provocata, nel metodo tradizionale, dall'alcalinità della soluzione, e di ri-

chiedere un lavaggio molto più breve. Il cotone così trattato ha colori resistenti al lavaggio uguali o superiori a quello tinto tradizionalmente e un costo di tintura ridotto del 50%.

Chemistry in Britain, aprile 2002, 17.

Le celle a combustibile alimentate a idrogeno saranno davvero inutili per i veicoli?

La sostituzione degli attuali veicoli alimentati a benzina o a gasolio, con veicoli azionati da celle a combustibile alimentate con idrogeno, non ridurrà necessariamente l'inquinamento dell'aria, né la produzione di gas ad effetto serra, più di quanto si possa ottenere con gli attuali veicoli ibridi, funzionanti sia elettricamente sia a combustibile, a meno che l'idrogeno non venga prodotto per via idroelettrica, nucleare, solare o simili. Infatti fintantoché l'idrogeno da usarsi per alimentare le celle a combustibile viene prodotto da gas naturale, petrolio o carbone, la produzione di biossido di carbonio è la stessa che si avrebbe da un ugual numero di veicoli azionati a benzina e gasolio, con l'unico vantaggio che in raffineria l'emissione di inquinanti è più controllata.

Inoltre l'idrogeno ha pericolosità altissima di provocare esplosioni, avendo limiti di infiammabilità in aria estesi dal 4 al 75%, e il suo uso diffuso richiederebbe strette precauzioni.

Chem. Eng. News, 1 aprile 2002, 6.

Sostanza antitumore nel fico

Tra le piante che producono sostanze ad azione terapeutica, vi è il fico che, in alcune parti del Medio Oriente, viene usato, oltre che come cibo, anche come medicinale.

In particolare il lattice, che si forma quando si stacca il frutto dall'albero, viene usato nei tumori della pelle e come antielmintico.

Ora da questo lattice, che come tale è tossico e provoca enteriti emorragiche, sono stati isolati steroli a potente azione anti-tumore. Composti dello stesso tipo si trovano nella soia e ciò spiegherebbe perché nei paesi in cui la soia costituisce una parte rilevante della dieta, come in Giappone, l'incidenza di certi tumori è bassa.

Chemistry in Britain, novembre 2001, 17.

Peptidi che proteggono la nostra pelle

La pelle di alcune rane viene usata da secoli nella medicina popolare, in Africa e Sud America, contro le malattie della pelle ed è ora risultato che in essa sono presenti sostanze farmacologicamente attive tra cui antibiotici.

Nel caso del rospo *Xenopus laevis* si è addirittura scoperto che esso produce sulla propria pelle un antibiotico di natura peptidica a largo spettro.

Non si conoscevano fino a poco tempo fa mammiferi che presentassero questa protezione. Studiando la pelle dei mammiferi sono stati ora scoperti due gruppi di peptidi antibatterici, le betadifensine e le catelicidine, che vengono prodotte dal sistema immunitario per distacco da proteine più grandi.

Sulla pelle dei topi vi è una proteina chiamata *cramp*, molto simile alla proteina dell'uomo LL-37 che li protegge da batteri nocivi, per esempio dagli streptococchi.

Nell'uomo si è scoperto un peptide antibiotico, detto dermicidina, diverso dalle difensine e dalle catelicidine, che è prodotto da particolari ghiandole sudorifere della pelle ed è formato da appena 110 amminoacidi.

Nel sudore tuttavia si ritrova solo un frammento carbossiterminale di questa proteina a 47 amminoacidi, detto DCD-1. Questo frammento è letale per *Enterococcus faecalis*, per *Escherichia coli* e per la *Candida albicans*, suggerendo un largo spettro di attività.

Non è per ora nota la funzione di questo peptide, cioè se esso controlli la flora batterica della nostra pelle o si limiti a proteggere le ghiandole sudorifere.

Chemistry in Britain, marzo 2002, 23.

Presenza di zuccheri in due meteoriti

L'analisi di due meteoriti, Murchinson, caduto in Australia nel 1969, e Murray, caduto nel Kentucky (Usa) nel 1950, ha permesso di identificare in essi una serie di polioli, tra cui il diidrossoacetone e il glicerolo. Questi zuccheri presentano una composizione isotopica - arricchimento in ^{13}C e ^2H - che indica che non sono stati originati da contaminazione subita sulla Terra, ma che sono di origine extraterrestre. Questo si accorda con altre evidenze sulla presenza di composti organici nello spazio formati sotto l'effetto della luce stellare.

Si può supporre che, per esempio, la formaldeide - relativamente abbondante - si sia condensata sulla superficie dei meteoriti e abbia prodotto i polioli testé scoperti. I due meteoriti sopraddetti rappresentano campioni del materiale primordiale del sistema solare di 4,5 miliardi di anni fa e fino ad ora, tra le molecole organiche presenti, non vi erano zuccheri.

Averne osservato la presenza potrà favorire la comprensione dei fenomeni chimici che hanno dato origine alla vita.

G. Cooper *et al.*, *Nature*, 2001, **414**, 879.

Scoperta la prima fluorinasi

Il fluoro è il più reattivo di tutti gli elementi e di conseguenza forma legami molto stabili.

Benché esso sia il più abbondante degli alogeni, lo si ritrova essenzialmente solo nei minerali, e soprattutto, nella fluorite.

I derivati organici del fluoro sono rarissimi e ne sono stati osservati in natura sinora solo 12, la cui biosintesi è peraltro sconosciuta.

Si è ora scoperta una fluorinasi, il primo enzima capace di formare legami fluoro-carbonio tra un substrato organico e lo ione fluoruro. Questa fluorinasi è presente nell'estratto proteico di *Streptomyces cattleya* e provoca la fluorurazione della S-adenosilmetionina da parte dello ione fluoruro.

Il prodotto iniziale, 5'-fluoro-5'-deossadenosina, viene poi trasformato da altri enzimi in fluoroacetato, FCH_2COO^- , che è il composto più comune, tra quelli fluoroorganici, presente in 40 specie diverse di piante.

Nature, 2002, **416**, 279.