



### Preparazione di poliuretani per via enzimatica

Un tipo particolare di polimero poliuretano, che ha grandi applicazioni nel ricoprire superfici e produrre adesivi ed elastomeri, si prepara attualmente trattando le resine poliesteri, contenenti gruppi idrossido terminali, con diisocianato.

È stata ora proposta una via, che evita l'uso di un reagente tossico, quale l'isocianato, producendo per primo l'uretano ed usando un enzima per legarlo a una catena polimero, nel modo seguente.

Il bis(idrossietil)esametilene-carbammato, ottenuto da carbonato di etilene ed esametildiammina, viene sciolto in butan-1,4-diolo, si aggiunge acido adipico alla soluzione e, come catalizzatore, la lipasi B della *Candida antarctica*.

Questa nuova via, per produrre poliesteri-poliuretani, permetterà la produzione di nuovi polimeri di questa classe, tra cui alcuni solubili in acqua.

A. Taylor *et al.*, *Chem. Commun.*, 2002, 934.

### Riserva di energia poco considerata: l'idrato di metano

Quando si considerano le risorse energetiche della Terra si trascurano spesso quelle di idrato di metano.

Quando questo idrocarburo si forma per degradazione batterica di sostanze organiche in un intorno carente di ossigeno, se la temperatura è molto bassa, o la pressione molto alta, dà luogo al clatrato  $\text{CH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , più denso dell'acqua, in cui il metano è mantenuto da forze di van der Waals al centro di un tetraedro di molecole d'acqua.

In pratica gli idrati di metano sono stabili in ambienti molto diversi, nel permafrost delle zone polari e ai margini continentali degli oceani.

Un grande deposito, particolarmente studiato, si ha nella parte settentrionale del triangolo delle Bermuda e gli si attribuiscono 55 milioni di anni. Questi depositi possono destabilizzarsi sia per un innalzamento di temperatura, sia per un abbassamento di pressione e ciò è stato causa di notevoli improvvise variazioni climatiche sulla Terra.

Una serie di questi eventi di degassazione è avvenuta 55 milioni di anni fa ed è stato allora rilasciato dagli oceani nell'atmosfera tanto metano da provocare, per effetto serra, un aumento della temperatura terrestre di 8 °C.

La stima delle riserve di idrati di metano è di  $11 \cdot 10^{19} \text{ m}^3$ , da confrontarli con la stima di  $14 \cdot 10^{13} \text{ m}^3$  delle altre riserve di gas naturali. Secondo questa stima le riserve di metano conterrebbero più carbonio di tutto quello contenuto in tutte le altre riserve.

L'estrazione del metano dai depositi di idrato presenta notevoli problemi, specialmente perché un intervento esterno su questi depositi potrebbe innescare una reazione esplosiva di spaventose dimensioni.

R. Corfield, *Chemistry in Britain*, maggio 2002, 22.

### Possibile pericolosità dell'acrilammide presente nei cibi

L'acrilammide è fortemente tossica e cancerogena tanto che negli Stati Uniti il limite ammesso nelle acque potabili è di 0,5 µg/litro.

Ora si è trovato che alcuni cibi, in particolare le patate fritte,

contengono fino a 1.200 µg/kg, di questa sostanza.

Si presume che essa si formi in quanto l'olio durante la cottura, si pirolizza e reagisce con le proteine del cibo, e che essa venga poi assorbita dall'amido.

La quantità di acrilammide presente nei cibi fritti è tale da temere che ad essa debba attribuirsi un elevato numero di tumori e in attesa di dati più certi si consiglia quanto meno di evitare di friggere cibi a lungo e ad alta temperatura.

*Chem. Eng. News*, 13 maggio 2002, 33.

### Piante transgeniche per la produzione di farmaci

Circa un quarto dei prodotti farmaceutici è prodotto, usando biotecnologie o ingegneria genetica, da microrganismi, culture cellulari o animali transgenici.

Tuttavia nel prossimo futuro è prevedibile che per produrre medicinali si adopereranno soprattutto le piante. Si tratta di inserire in esse geni umani o animali, per ottenere proteine utili come farmaci o per l'elaborazione di farmaci, che vengono poi estratti dalle foglie o dai semi.

Già ora l'avidina, proteina naturale presente nell'albume dell'uovo, viene prodotta dal mais dalla Sigma Chemical Co., per essere usata come diagnostico.

Si potranno produrre, oltre alle proteine, enzimi, ormoni, citochine, interleucine e vaccini ma, soprattutto, anticorpi ricombinanti. Dieci tra questi, prodotti da cellule di mammifero, tra cui l'Herceptina, per la terapia di tumori al seno sono già attualmente sul mercato, ma la loro produzione da piante abbasserà i costi di produzione di un fattore 10.

Le proteine ricombinanti, prodotte dalle piante, sono essenzialmente identiche a quelle prodotte da cellule di mammifero, ma i rendimenti risultano migliori, i costi molto minori, i problemi etici limitati e presentano meno rischi degli altri sistemi di produzione.

Nell'istituto tedesco Fraunhofer, che è il maggior centro di ricerca in questo campo, si sono prodotti 150 tipi diversi di proteine ricombinanti, usando tabacco, grano e riso, ma altre piante possibili sono la patata, il pomodoro e il mais.

Quando possibile si preferisce il tabacco perché, non essendo un cibo, si evita ogni rischio che il composto biologicamente attivo entri nella catena alimentare.

M. Burke, *Chemistry in Britain*, giugno 2002, 30.

### La tetrazina influisce nello sviluppo delle rane

La tetrazina, l'erbicida più usato in Usa, danneggia lo sviluppo sessuale delle rane. Già a 0,1 ppb esso provoca, nei maschi di una rana africana, lo sviluppo contemporaneo di organi maschili e femminili e nei maschi di rane sessualmente maturi abbassa il livello di testosterone di un fattore 10.

Negli Usa la contaminazione con atrazina è estesa a tutto il territorio e può raggiungere i 21 ppb nelle acque sotterranee e 42 ppb in quelle superficiali. Lo standard per le acque potabili è di 3 ppb.

In Europa l'uso della tetrazina è vietato e, come gli altri pesticidi che possono essere presenti nell'acqua potabile, non deve superare gli 0,1 ppb.

*Chem. Eng. News*, 22 aprile 2002, 9.

### La vitamina E giova nel tumore alla prostata

Il recettore androgenico è necessario sia per lo sviluppo normale della prostata, sia per quello del tumore prostatico. Nei primi stadi di questo tumore quasi tutte le sue cellule sono androgeno dipendenti e molto sensibili agli antiandrogeni. È ora risultato che l' $\alpha$ -tocoferolo succinato - un derivato della vitamina E - inibisce la proliferazione delle cellule del tumore prostatico, indicate con LNCaP, e che, in presenza di idrossiflutamide, un antiandrogeno normalmente usato nella cura dei tumori prostatici, questa inibizione viene esaltata.

*Chem. Eng. News*, 3 giugno 2002, 31.

### Nuovo approccio per la cura dell'Alzheimer

Si è scoperto che un derivato della 2-carbossil-pirrolidina promuove la dissoluzione delle fibrille insolubili di amiloide, che caratteristicamente si formano nel cervello dei malati di morbo di Alzheimer. Questo farmaco reagisce con una proteina, indicata con SAP, che protegge le fibrille e non solo impedisce a questa proteina di legarsi e di stabilizzare l'aggregato amiloideo, ma ne provoca l'eliminazione.

Di più, il complesso tra il nuovo farmaco e il SAP viene rapidamente metabolizzato dal fegato, tanto da ridurre il livello di SAP in circolazione.

M.P. Pepjo *et al.*, *Nature*, 2002, **417**, 254.

### Un suggerimento per lo studio di un farmaco che controlli l'obesità

È noto che quando i lipidi si accumulano negli adipociti umani, questi vengono stimolati a produrre leptina, che a sua volta attiva l'enzima AMPK, che provoca la combustione dei lipidi in eccesso. Questo enzima ha due ulteriori effetti: l'uno di impedire agli adipociti, sovraccarichi di lipidi, di diventare resistenti all'azione della leptina e dell'insulina; l'altro di facilitare l'assorbimento del glucosio del sangue da parte delle cellule e di bloccare la sintesi dei lipidi e del colesterolo nel fegato.

Sfortunatamente, nelle persone che seguono la dieta dei paesi occidentali e che fanno poco moto, questo meccanismo, che protegge dall'adipe *via* leptina ed enzima AMPK, da essa attivata, tende a non funzionare più a dovere.

Ad evitare ciò, per combattere l'obesità, si suggerisce ora di studiare la possibilità di ottenere medicinali capaci di ristabilire l'equilibrio mediante la stimolazione diretta dell'AMPK. Questi medicinali agirebbero non solo contro l'obesità, ma anche contro il diabete di tipo II, il quale sembra quasi sempre dovuto all'accumulo di lipidi nelle cellule, che, di conseguenza, diventano resistenti all'insulina oltre che alla leptina.

J. Newell, *Chemistry in Britain*, giugno 2002, 17.

### Farmaci a rilascio lento

I farmaci di natura proteica o peptidica hanno generalmente una vita breve, nel corpo umano, e debbono essere somministrati con frequenti iniezioni o essere incapsulati in modo da essere rilasciati lentamente.

Il mezzo più comune per ottenere il rilascio lento consiste nel produrre delle microsfele composte del medicinale mescolato

con un polimero biodegradabile. Tuttavia è ora risultato che il polimero può influire sulla stabilità del farmaco interagendo con esso.

Così l'acido polilattico e quello polilattico co-glicolico, che sono i polimeri più usati, già dopo un mese dalla miscelazione provocano una parziale acilazione del farmaco proteico. Appare ora assai più sicuro usare per l'incapsulamento i trigliceridi. A seconda del trigliceride usato, si possono così ottenere microsfele che rilasciano il medicinale con la dovuta lentezza senza che, anche dopo mesi dall'incapsulazione, si manifestino alterazioni del farmaco.

*Chemistry in Britain*, giugno 2002, 18.

### Insetti con insetticidi

Il bruco delle verze, alla sommità dei peli che ne ricoprono il corpo, ha delle goccioline di una sostanza oleosa che repelle le formiche, e forse altri insetti, e probabilmente si deve alla presenza di questo "insetticida" la grande diffusione di questa specie. Il fluido repellente consiste in una serie di lipidi insaturi derivati dall'acido 11-idrossilinoilenico indicati col nome generico di maioleni.

*Chem. Eng. News*, 13 maggio 2002, 35.

### L'aglio è tossico per il cane

L'aglio, i cui effetti sull'alito umano sono "antisociali", ha molte qualità medicamentose per l'uomo, in quanto rafforza il sistema immunitario, abbassa il colesterolo ed ha azione antiossidante. Tuttavia, stranamente, l'aglio è notevolmente tossico per il cane. Esso ne danneggia gli eritrociti, provocando la formazione di cellule rosse deformate, che hanno l'emoglobina in una sola parte della cellula e il resto della cellula contenente citoplasma.

Le sostanze, responsabili di questo danno, sono state ora identificate come cinque diversi composti, tutti derivati allilici dello zolfo. Tre di essi, solfuri con catene di 3, 4, e 5 atomi, rispettivamente, con un gruppo allilico a ciascuna estremità, sono i più tossici e ad essi, che si presentano come oli volatili, è attribuito l'effetto dell'aglio sugli eritrociti del cane.

S. Hocelton, *Chem. Eng. News*, maggio 2002, 1.

### Particolare tecnica di una vespa per riprodursi

La vespa parassitica *Ichneumon eumerus* deposita le proprie uova nelle larve della farfalla *Maculinea rebeli*. Ciò appare a prima vista assai strano, se si considera che queste larve si trovano in un ambiente ostile alla vespa, cioè nel bel mezzo di un nido della formica *Myrmica shencki*. Di fatto la vespa secerne una miscela di sostanze che attira le formiche, per poi indurle ad aggredirsi reciprocamente, trascurando del tutto le vespe, che possono così osare di penetrare nel nido e deporre le loro uova.

Non è nota alcuna altra secrezione che possa immobilizzare l'80% degli insetti di una colonia e si deve considerare che miscele di questo tipo potrebbero fornire un'alternativa all'uso dei veleni e dei repellenti contro le formiche.

J. A. Thomas *et al.*, *Nature*, 2002, **417**, 505.