

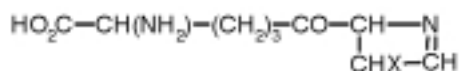
Trasformazione reversibile allo stato solido di MnP_4 in Li_7MnP_4

Quando il tetrafosfuro di manganese viene posto al polo negativo di una cella elettrochimica, avente come elettrolita un sale di litio, gli ioni litio si intercalano nel cristallo e si ottiene Li_7MnP_4 con rottura dei legami P-P. Invertendo la polarità il litio viene estratto e si riforma MnP_4 , come se i legami P-P fossero il sito per una riserva di elettroni. I cristalli di MnP_4 e Li_7MnP_4 sono strutturalmente diversi, ma hanno una relazione tra loro: il primo contiene ottaedri MnP_6 legati da atomi di fosforo, l'altro tetraedri MnP_4 e LiP_4 con compartecipazione dei lati. La similarità dell'impacchettamento degli atomi di fosforo nelle due strutture rende possibile la trasformazione reversibile dell'uno nell'altro allo stato solido e a temperatura ambiente. Questo risultato è importante dal punto di vista scientifico fondamentale; dal punto di vista pratico ha una possibile applicazione nella costruzione delle batterie al litio.

L. Nazar *et al.*, *Science*, 2002, **296**, 2012.

Il 22esimo aminoacido di alcune proteine naturali

Sono necessari solo 20 amminoacidi per costruire, con un codice genetico di grande semplicità la grande complessità delle proteine naturali. Un 21esimo, rarissimo, è la selenocisteina ed è stato ora scoperto il 22esimo, indicato come L-pirrolisina:



Naturalmente la presenza di un nuovo amminoacido in una proteina non significa necessariamente che esso sia il prodotto primario di un gene. Così, per esempio, nel collagene, la 4-idrossiprolina e la 5-idrossilisina vengono formate per modificazione dell'appropriato amminoacido, dopo la sintesi della catena polipeptidica. In questo caso però tutte le indicazioni portano a considerare che la pirrolisina venga inserita tal quale dopo la traduzione dal Dna. Questo amminoacido è presente nella multitrasferasi, l'enzima che dà luogo alla produzione di metano dalla metilammina nel microbo *Methanosarcina barkeri* che si trova nelle profondità dei laghi d'acqua dolce.

J. Krzycki, *Science*, 2002, **296**, 1459.

Possibilità di sostituire parte dell'olio diesel con biodiesel

Il motore diesel, a combustione interna, alternativo a quello a scoppio, fu proposto per la prima volta nel 1900 usando come combustibile un olio vegetale. Sfortunatamente risultò in seguito molto più conveniente l'uso di una delle frazioni della distillazione del petrolio, più fluida e molto meno costosa. Da allora si è più volte tentato di tornare al "biodiesel", che presenta per l'ambiente, notevoli vantaggi. Esso infatti si ottiene da fonti rinnovabili, è ecocompatibile, non contiene zolfo e dà emissioni meno tossiche. Naturalmente non si potrebbero mai sostituire i 55 miliardi di galloni, che si consumano negli Stati Uniti annualmente, ma si potrebbe arrivare fino al 10% di

questa quantità. Un biodiesel di larga applicabilità si può ottenere trasformando i trigliceridi, che costituiscono il grasso naturale, in esteri metilici, recuperando così anche la glicerina. Gli esteri metilici degli acidi grassi superiori hanno bassa viscosità e potrebbero essere usati nei motori diesel, ora funzionanti a olio minerale, senza che sia necessaria alcuna modificazione. Il problema è per ora il prezzo: il diesel prodotto dai grandi impianti si vende a 1,5 \$/gallone (circa 0,37 €/l) contro un prezzo almeno doppio del biodiesel.

E.K. Wilson, *Chem. Eng. News*, 2002, 46.

L'inverso dell'idruro di sodio

All'idruro di sodio si attribuisce, giustamente la forma Na^+H^- . È stato ora possibile ottenere il rovesciamento nella distribuzione di cariche di questo composto intrappolando l'idrogeno in forma di protone in una gabbia di adamanzani in cui esso risulta legato al centro di 4 atomi di azoto. Il sodio rimane esterno alle gabbie. Questo "soduro di idrogeno" che si ottiene per reazione tra il glicolato dell'adamanzani protonato e sodio metallico è solubile, sia come solido sia in soluzione, e non viene deprotonato neppure dalle basi più forti.

J.L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5928.

La miscela acqua-metanolo non è perfetta

Era noto che, in seguito alla miscelazione di acqua e metanolo, l'incremento di entropia è minore di quanto ci si aspetterebbe. Questa anomalia è stata ora spiegata, usando la diffrazione neutronica combinata con la marcatura con isotopi dell'idrogeno. È risultato infatti che, in una miscela 7/3 di metanolo-acqua, le molecole d'acqua singolarmente presenti rappresentano solo il 7%. Le rimanenti molecole si trovano in insiemi di 2 sino a 20 molecole, circondate da gruppi metilici in impacchettamento compatto. I gruppi idrossilici dell'acqua fungono da ponti tra i gruppi metilici del metanolo e questi insiemi. Da ciò risulta che la struttura dell'acqua in queste soluzioni è vicina a quella dell'acqua pura e ciò giustifica il risultato termodinamico osservato.

A.K Soper *et al.*, *Nature*, 2002, **416**, 829.

La cellulosa è solubile in particolari liquidi ionici

La cellulosa rappresenta in natura il polimero biorinnovabile più abbondante e ha infinite applicazioni nelle industrie delle fibre dei tessuti, della carta delle pitture e dei polimeri. Essa è però insolubile in acqua e nei comuni solventi e le tecnologie usate per solubilizzarla, oltre che denaturarla significativamente, recano danno all'ambiente. Si è ora trovato che a 100 °C, i liquidi ionici che contengono forti accettori per il legame di idrogeno, come Cl^- , Br^- e SCN^- sciolgono la cellulosa, che può poi essere riottenuta per semplice diluizione con acqua. Il precipitato è formato da una macrostruttura in cui le singole fibre di cellulosa si sono fuse senza che ne venga alterato il grado di polimerizzazione.

R.D. Roger *et al.*, *Chem. Eng. News*, 2002, 24.