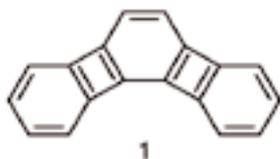




Fenileni elicoidali

Gli [N]fenileni sono composti aromatici costituiti da N anelli benzenici fusi con N-1 anelli ciclobutadienici. Quando questa fusione avviene angolarmente come nel [3]fenilene (1), i nuclei benzenici, a partire da N=6, iniziano a sovrapporsi e si forma una struttura elicoidale.



Sono ora stati ottenuti gli [N]-fenileni con N = 6,7,8 e 9 e sono stati chiamati elifeni. La struttura cristallina del [7]elifene indica che l'angolo interplanare intorno l'elica è di 30°, con una distanza di 4,07 Å tra gli anelli benzenici, che si sovrappongono. Si sta ora cercando di preparare elifeni con N maggiore di 9, possibilmente sino ad un ipotetico polielifene.

Angew. Chem. Int. Ed., 2002, **41**, 3223.

Il catione iodio ossida il metano

Una soluzione di iodio in oleum è in grado di ossidare il metano a bisolfato di metile sotto i 200 °C, con una conversione del 40% ed una selettività del 95% e non sono richiesti ossidanti costosi come il perossido di idrogeno.

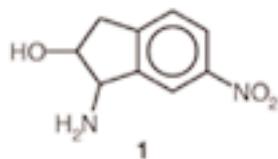
Il solfato di metile viene immediatamente convertito con acqua in acido solforico e metanolo. Il catione I⁺, oppure I₂⁺, viene considerato il catalizzatore che attiva il legame CH.

R.A. Perrana *et al.*, *Chem. Comm.*, 2376, 2002.

Miscela racemica convertite negli enantiomeri puri

La conversione avviene per risoluzione dinamica delle immine cristalline, con un nuovo metodo sviluppato dalla società Eli-Lilly (Usa), con il quale da una miscela racemica di un chetone (o di un'aldeide) non funzionalizzati si separano gli enantiomeri puri.

Si è infatti trovato che l'ammina (1) reagisce con l'(R,S)-2-metil-cicloesano a dare la miscela di 4 immine, che formano un equilibrio in soluzione. Sennonché appena una delle 4 immine si separa allo stato solido, l'equilibrio dinamico si sposta e dà luogo alla separazione al 100% di quell'immina allo stato cristallino. Un'attenta idrolisi di quest'ultimo ha prodotto pressoché quantitativamente l'isomero R del chetone di partenza. Il metodo è risultato valido anche con un'aldeide e tre altri diversi chetoni.



Chem. Eng. News, 9 settembre 2002, 44.

La luce laser polarizzata può indurre la formazione di una forma polimorfa specifica

È stato provato che brevi impulsi laser su una soluzione sovrassatura possono indurre la precipitazione di una sola delle forme polimorfe possibili. Così, irradiando una soluzione so-

vrassatura di glicina, con luce del vicino infrarosso polarizzata circolarmente, si induce la formazione della fase α , mentre la luce polarizzata linearmente reca a cristalli γ . È questa un'estensione di uno studio precedente in cui si era dimostrato che una soluzione sovrassatura di urea, che normalmente impiega alcuni giorni per cristallizzare, precipita cristallina in pochi nanosecondi quando venga investita da luce polarizzata linearmente e si riteneva allora che la nucleazione avvenisse attraverso un allineamento delle molecole indotto dal campo elettrico. Gli esperimenti attuali mostrano però che deve essere possibile un meccanismo diverso non ancora spiegato. La possibilità di ottenere le diverse forme polimorfe può essere importante sia per le scienze dei materiali sia in chimica farmaceutica, se si tiene presente che le proprietà fisiche, chimiche e biologiche delle varie specie polimorfe possono essere molto diverse.

B.A. Garetz *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 175501.

Il selenio come oligoelemento

Il selenio, in ordine di abbondanza il settantesimo tra gli 88 elementi della crosta terrestre, è l'oligoelemento meno abbondante in natura tra quelli necessari per la vita degli animali. Non vi sono veri e propri minerali di selenio e l'unica fonte è la sua presenza come impurità, nel solfuro di rame, dalla cui metallurgia esso viene ottenuto. Fino a circa la metà del 1900 era nota solo la sua tossicità, in quanto si era osservato che in alcune aree, in cui il terreno aveva un alto contenuto di selenio, alcuni animali vegetariani subivano una forma di avvelenamento e che vi compariva anche una malattia nell'uomo, detta selenosi. Ciò avvenne soprattutto in alcune regioni della Cina, nel Sud Dakota (Usa) e in Venezuela.

Successivamente si riconobbe che il selenio è elemento essenziale per l'uomo e per gli animali. L'importanza della biochimica del selenio è sottolineata dal fatto che esso è l'unico, tra gli elementi presenti in tracce, ad essere specificato dal codice genetico che dà luogo alla selenocisteina, il 21° aminoacido. Poiché il pKa sulla selenocisteina è di 5,2, da confrontarsi con il pKa di 8,5 della cisteina, la selenocisteina, al pH biologico, è presente come ammina e ciò le permette di portare a termine reazioni di ossidoriduzione, mentre la capacità di cedere o ricevere elettroni la rende un centro catalitico ideale. Sinora si sono identificate nei mammiferi 14 selenoproteine, che rimediano ai danni dei radicali liberi e delle specie di ossigeno attivo, limitano la coagulazione del sangue le infiammazioni, producono una forma attiva dell'ormone tiroideo, controllano la divisione cellulare e regolano l'espressione dei geni e la fertilità maschile.

La quantità di selenio raccomandata nella dieta umana in Inghilterra è di 70 μg al giorno per i maschi e di 60 per le femmine contro i 34-39 μg della dieta attuale. Una deficienza di selenio aumenta il rischio dei disturbi cardiovascolari, dell'asma, dell'artrite reumatoide, di alcuni tumori, fa diminuire le difese immunitarie e può provocare depressione. Nell'assumere medicinali contenenti selenio non si deve superare il limite di 500 μg al giorno come caso estremo e più convenientemente quello di 200 μg .

M. Rayman, *Chemistry in Britain*, ottobre 2002, 28.