Nanoparticelle d'oro, meno ossidabili dello stesso oro

L'oro non viene ossidato dall'ossigeno, neppure a temperatura elevata; il suo ossido Au_2O_3 può essere ottenuto solo per azione di ozono o di ossigeno allo stato atomico. Tuttavia, quando l'oro venga precipitato su un *wafer* di silicio in forma di nanoparticelle del diametro di 1-8 nm e successivamente esposto ad ossigeno atomico, le particelle di 1,4 nm, che corrispondono al *cluster* Au_{55}, resistono all'ossidazione, diversamente dalle particelle maggiori e minori e dall'oro massiccio. La straordinaria stabilità chimica di Au_{55} viene attribuita a una struttura atomica chiusa a doppio strato dal *cluster* stesso.

H.-G. Boyen *et al., Science,* 2002, **297,** 1533.

I fluoroelastomeri

I fluoroelastomeri hanno applicazione molto ridotta in confronto a quella dei comuni elastomeri: la loro produzione industriale nel 2000 è stata di 40 mila tonnellate. Essi vengono usati soprattutto come guarnizioni per ottenere sigilli ermetici e come tubazioni nell'industria automobilistica e del trasporto aereo. Essi sono in grado di resistere all'azione degli acidi e delle basi degli oli e dei solventi a temperature da -30 a -250 °C. Quando nei motori si aggiungono al combustibile ammine si richiedono fluoroelastomeri di particolare resistenza, come pure quando si raggiungono temperature estremamente basse. Il prezzo dei fluoroelastomeri è purtroppo elevato: da un minimo di 40 euro/kg ad oltre 400 euro/kg e vengono quindi usati solo quando risultano indispensabili. I più comuni di essi sono copolimeri di vinilidenfluoruro ed esafluoro propilene, e talvolta anche di tetrafluoroetilene. Dopo la modellatura, i fluoroelastomeri debbono subire un ulteriore trattamento per completare la polimerizzazione ed eliminare i composti volatili.

A. Tullo, *Chem. Eng. News,* 30 settembre 2002, 15.

Nuove possibili batterie al litio

Nella maggior parte delle batterie ricaricabili al litio, si usa l'ossido $LiCoO_2$ come elettrodo positivo. Un'alternativa più economica potrebbe essere data dall'ossido di $LiFePO_4$, che però sfortunatamente ha una conducibilità troppo bassa.
È stato ora osservato che la conducibilità di $LiFePO_4$ aumenta di ben 8 ordini di grandezza per drogaggio con ioni magnesio, tanto da diventare maggiore di quella di $LiCoO_2$ e di $LiMn_2O_4$ (un altro possibile materiale catodico). È così possibile che con $LiFePO_4$ opportunamente legato si possano ottenere batterie al litio aventi una potenza maggiore e un costo minore di quelle attuali.

Chem. Eng. News, 30 settembre 2002.

Corrosione degli euro bimetallici

Le monete da uno e due euro sono bimetalliche: quella da 1 euro è costituita da un anello esterno di composizione Cu 75%, Zn 20% e Ni 5% e da un disco interno di composizione 75% Cu e 25% Ni; in quella da 2 euro la zona esterna e quella interna hanno composizione rovesciata rispetto a quella da 1 euro. Se si mantengono bagnate per 36 ore, con sudore umano, queste due monete subiscono una notevole corrosione, mentre, nelle stesse condizioni, una moneta da 1 franco svizzero, di composizione Cu 75% e Ni 25% rimane inalterata. Al semplice contatto con la pelle queste monete possono rilasciare quantità di nichel fino a 100 volte di più di quanto sia concesso dalla European Union Nickel Directive e generare forti irritazioni alla pelle delle persone particolarmente sensibili al nichel. La causa di questo comportamento va attribuito alla composizione bimetallica delle monete stesse nelle quali, in presenza di sudore umano come elettrolita, si genera una differenza di potenziale di 30-40 mV.

F.O. Nestle *et al., Nature,* 2002, **419,** 132.

Sostanza bioattiva, isolata in un insetto, prodotta da un batterio simbiotico

La pederina, composto isolato dal coleottero *Paederus*, è prodotta da batteri. Infatti è stato provato che i geni per la biosintesi della pederina, clonati dal Dna degli insetti che producono la pederina stessa, non appartengono al loro genoma, ma a un genoma molto simile a quello del batterio *Pseudomonas aeruginosa.* Si conclude che devono essere dei batteri molto simili a quelli della *P. aeruginosa* a produrre la pederina che poi gli insetti usano contro i predatori. La pederina è un potente agente antitumorale, simile a quelli che sono stati isolati dalle spugne marine. Si sospettava che molte sostanze bioattive isolate da invertebrati fossero di fatto prodotte da batteri simbiotici ma questa è la prima prova inequivocabile dell'origine batterica di un composto bioattivo, isolato in un invertebrato.

Chem. Eng. News, 14 ottobre 2002, 44.

L'anione esaazidosilicato

Sono stati finora ottenuti i derivati azidici degli elementi del gruppo 14, cioè i sali degli anioni $[Ge(N_3)_6]^{2-}$, $[Sn(N_3)_6]^{2-}$ e $[Pb(N_3)_6]^{2-}$ ma, nel caso del silicio, l'azide $Si(N_3)_4$ ha potuto essere osservato solo spettroscopicamente. Ora, facendo reagire $SiCl_4$ con $[(Ph_3P)_3N]N_3$ in acetonitrile, si è ottenuto il sale dell'esaazaidosilicato $[(Ph_3P)_3N]^+_2[Si(N_3)_6]^{2-}$. La struttura ricavata ai raggi X indica una disposizione ottaedrica dei gruppi azido intorno all'atomo centrale di silicio. Questo nuovo azidosilicato potrà essere usato come propellente o come esplosivo di grande sicurezza.

G. Filippou *et al., J. Am. Chem. Soc.,* 2002, **124,** 12396.

Un analogo dell'estradiolo nella terapia dell'osteoporosi

Si scoperto che un estrogeno sintetico, indicato come "estren", si lega alle proteine recettrici che agiscono controllando la densità delle ossa, ma non a quelle che agiscono sulle funzioni uterine e prostatiche, a differenza dell'estradiolo e del testostero-

ne. L'estren differisce dall'estradiolo, a sua volta derivato del testosterone, nell'avere un solo doppio legame anziché tre, in uno degli anelli. È stato dimostrato che l'estren agisce positivamente nelle femmine del topo sulla densità delle ossa e sulla loro resistenza e che esso è attivo quanto il testosterone e l'estradiolo nel preservare la giusta densità ossea nei topi maschi.

S. Manolagas *et al., Science,* 2002, **298,** 843.

Un batterio che degrada il tricloroetano

Erano finora noti batteri anaerobi che accoppiano la loro crescita alla riduzione con idrogeno di solventi clorurati mediante la cosiddetta dealorespirazione. Vengono così ridotti i cloroeteri, i clorobenzeni ed il 2-clorofenolo, ma sino ad oggi la dealorespirazione non valeva per l'1,1,1-tricloroetano.
Si è ora trovato che il *Dehalobacter TCA1*, non solo è in grado di ridurre questo solvente clorurato, ma addirittura non può sopravvivere senza di esso. In cultura anaerobia il TCA1 riduce l'1,1,1-tricloroetano prima a 1,1-dicloroetano e successivamente a cloroetano. Il cloroetano a sua volta può essere degradato a CO_2 e Cl^- da batteri del suolo, talché la combinazione di queste due vie potrebbe eliminare le contaminazioni di 1,1,1-tricloroetano.

J.M. Tiedje *et al., Science,* 2002, **298,** 1023.

Il selenio come antisettico

Il selenio, oltre ad essere un elemento necessario alla vita degli animali e dell'uomo, potrebbe trovare ampia applicazione come antibatterico in campo medico. In oculistica, uno strato di un particolare composto di organoselenio di non più di 2 nm di spessore, ottenuto per semplice immersione di una lente a contatto nella soluzione di questo composto, agisce da antisettico, catalizzando la formazione di radicali superossido che uccidono i batteri. È stato infatti provato che, se una di due uguali lenti a contatto viene trattata con questa soluzione di selenio e le due lenti vengono poi usate dalla stessa persona per una settimana, quella trattata risulta inattaccata (diversamente dall'altra) da stafilococchi e *pseudomonas*.
D'altra parte prove su animali mostrano che le lenti trattate con selenio possono essere usate per due mesi consecutivi senza problemi. Un uso altrettanto importante potrebbe essere per ricoprire l'interno dei cateteri, che normalmente vengono argentati. Tuttavia l'argento metallico che, analogamente al selenio, combatte i radicali, è molto più difficile da applicare. Infine, un'altra applicazione possibile sarebbe il trattamento delle lenti di plastica che sostituiscono il cristallino dopo l'operazione della cataratta e che occasionalmente provocano infezioni.

Chemistry in Britain, ottobre 2002, 17.

Trattamento potenziale delle malattie prioniche

Nelle encefalopatie spongiformi trasmissibili (Tse), una proteina normalmente presente nel cervello, la proteina prionica cellulare PrP^c, si trasforma in una sua variante anormale, resistente alle proteasi, cioè nella proteina prionica *scrapie*, PrP^{Sc}. Già da tempo era stato trovato che l'antraciclina iododossorubina agisce positivamente sulle forme di Tse ma la tossicità della iododossorubina è troppo elevata. Al suo posto sono state ora sperimentate le tetracicline, strutturalmente imparentate con le antracicline e si sono ottenuti risultati incoraggianti. Queste ultime sono infatti relativamente poco tossiche e, cosa molto importante, alcune di esse, come la clorossiciclina, attraversano la barriera cerebrale del sangue, per raggiungere il cervello dove le malattie prioniche fanno il maggior danno. Purtroppo questi farmaci, o i loro analoghi, poco potranno nella forma avanzata di Tse dell'uomo, poiché, quando la malattia viene diagnosticata, i danni provocati sono già troppo gravi. È perciò indispensabile trovare un *test* che sveli la presenza di Tse nel suo stato iniziale.

F. Tagliavini *et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, **99,** 10849.

Nuovo addotto del borano per l'idroborazione

Il borano B_2H_6 è un reagente assai usato in chimica fine e farmaceutica ma, per la sua piroforicità, esso viene generalmente usato nei suoi composti di addizione e in modo speciale in quello con solfuro dimetilico $BH_3{\cdot}S(CH_3)_2$. Questo addotto è conveniente per la sua elevata stabilità, ma ha lo svantaggio di essere infiammabile e maleodorante. Mediante l'uso di solfuri organici meno volatili si è ora riusciti ad ottenere un prodotto pressoché inodore. Infatti l'addotto 2-(perfluoroottil)etilmetilsolfuro $CH_3(CF_2)_7CH_2CH_2S(CH_3)BH_3$ non è infiammabile né volatile e si comporta esattamente come il $BH_3{\cdot}S(CH_3)_2$ nelle idroborazioni. Il solfuro che rimane dopo la reazione può essere facilmente recuperato, ritrattato con borano e riusato.

D. Crich *et al., Org. Lett.,* 2002, **4,** 4175.

Adamantani e poliadamantani

Gli idrocarburi adamantoidi, nei quali il reticolo degli atomi di carbonio è lo stesso di quello che si ha nel diamante, sono presenti in grande varietà nei condensati dei gas naturali, dai quali possono essere separati. Il più semplice di questi adamantoidi, la molecola triciclica adamantano, è stata isolata dal petrolio negli anni Trenta e sintetizzata negli anni Cinquanta e, fino ad oggi, di poliadamantani ne erano stati ottenuti solo due, il di- e il tri-adamantano.
Ora sono stati isolati più di 20 poliadamantani di ordine superiore, identificando prima nel distillato di petrolio la frazione più ricca di essi e sottoponendola poi a riscaldamento sino a 450 °C, temperatura che distrugge la maggior parte degli altri idrocarburi, tutti meno stabili dei poliadamantani. Le nuove molecole sono assai rigide e hanno strutture ben definite, alcune a forma di bastoncelli altre ad elica; alcune, chirali, possono essere separate negli enantiomeri. Questi composti del tutto nuovi hanno proprietà interessanti e la loro funzionalizzazione può portare a importanti applicazioni in chimica farmaceutica, e, già ora, l'amminoadamantano è una sostanza antivirale usata per trattare il morbo di Parkinson.

R. Rawls, *Chem. Eng. News*, 2 dicembre 2002, 13.