



Idrogeno intrappolato in acqua

Le molecole di idrogeno possono essere intrappolate in strutture a gabbia formate da molecole d'acqua, con formazione di un clatrato. Infatti, comprimendo una miscela di acqua e idrogeno in una cella di diamante, a 249 K e 200 megapascal, si ottiene un solido, in cui sono presenti - come indicato da studi Raman, Ir e con neutroni - due gabbie di molecole d'acqua, aventi all'interno rispettivamente 2 e 4 molecole di H_2 , a formare un *cluster*. Questa struttura, a pressione atmosferica, è stabile a bassa temperatura e potrebbe costituire un primo passo per accumulare in modo ecologico idrogeno gassoso.

W.L. Mao *et al.*, *Science*, 2002, **297**, 2248.

Ossidazione diretta degli alcoli

Gli alcoli vengono generalmente ossidati nei processi industriali con l'uso stechiometrico di ossidanti quali il dicromato e il permanganato, operazione che richiede il recupero di sali metallici che debbano essere riossidati.

Viene ora proposta un'ossidazione catalitica eterogenea, usando come catalizzatore Ru/Al_2O_3 , come solvente il trifluoroetilene e come ossidante ossigeno o aria. Si convertono così una serie di alcoli primari e secondari nelle aldeidi e nei chetoni corrispondenti con rendimenti molto elevati. Nel caso del 2-ottanolo e dell'1-feniletanolo l'ossidazione avviene senza solventi con rendimenti del 96% con un *turnover* di circa mille, senza perdita né di rutenio né di attività catalitica.

K. Yamaguchi *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4538.

La crosta di pane contiene sostanze ad azione protettiva

Il fatto, già riportato in questa rubrica che, nella cottura dei cibi a base di amido, soprattutto nelle patate fritte, si formano quantità non trascurabili agli effetti della salute di acrilammide, ha indotto i chimici dell'Istituto per la Chimica dei Cibi tedesco ad un'indagine sulla cottura del pane. È risultato che la crosta di pane, il cui colore giallo-bruno è il risultato della reazione di Maillard tra zuccheri, amminoacidi e proteine, contiene un prodotto inaspettato, cioè una lisina legata a una proteina. Ebbero l'esposizione di cellule intestinali umane in coltura a questo prodotto stimola l'attività degli enzimi detossificanti, che le cellule usano per sbarazzarsi dei mutageni e delle tossine endogene. Anche i topi nutriti con croste di pane o con cibi contenenti il derivato lisinico subiscono lo stesso effetto benefico.

Chem. Eng. News., 11 novembre 2002, 36.

Batteri che guidano un'alga

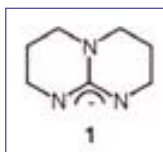
L'alga di mare *Enteromorpha* si riproduce rilasciando zoospore che si allontanano dalla pianta genitrice, alla ricerca di una superficie adatta per attaccarvi e formare una nuova pianta. Queste zoospore si attaccano facilmente alle superfici colonizzate da batteri che hanno formato biofilm su di esse, ma solo quando i batteri stessi producono uno di 3 diversi lattoni derivati dalla omoserina. Questo fatto è interessante in quan-

to rappresenta il primo esempio di una comunicazione per via chimica tra procarioti ed eucarioti. Queste spore, cioè, saggiamente la superficie cui vengono a contatto, sia essa una roccia o lo scafo di un battello, e, se non la trovano ottimale, non si legano. Se vi è nell'intorno la superficie giusta, indicata dalla presenza e dalla concentrazione dei lattoni sopradetti, vi si legano invece irreversibilmente con un legame adesivo assai forte. Questo fatto potrebbe indicare una via per evitare l'attacco algale. Se si introducessero in un tratto di mare piccole quantità dei 3 lattoni, le zoospore avrebbero difficoltà a reperire la superficie da esse cercata.

I. Joint *et al.*, *Science*, 2002, **298**, 1207.

Sostanze più riducenti del cesio

Non si conoscevano finora molecole isolabili che avessero energia di dissociazione al di sotto di quelle del cesio, di 3,89 eV. È stata ora isolata una sostanza che ha un'energia di ionizzazione di soli 3,51 eV, che potrà essere molto utile come forte riducente. Già alcuni anni fa era stato scoperto da A. Cotton che l'anione dell'esaidropirimidopirimidina (hpp) **1** stabilizza le unità bimetalliche in alti stati di ossidazione ed aveva os-



servato che il composto $Mo_2(hpp)_4$, in cui l'unità Mo_2^{4+} presenta un legame quadruplo, per semplice trattamento con CH_2Cl_2 , genera il derivato $Mo_2(hpp)_4Cl$ e, con ossidanti più energici, il derivato di Mo_2^{6+} .

Tenuto conto che i composti di diwolframio sono più ossidabili di quelli di dimolibdeno, fu preparato il composto $W_2(hpp)_4$ e, esaminato per spettroscopia fotoelettronica in fase gas, risultò che esso inizia la ionizzazione a 3,51 eV. È stato dimostrato che questi complessi bimetallici del wolframio, del molibdeno e del cromo trasferiscono elettroni al 7,7,8,8-tetracianochino-di-metano ed al fullerene, dando gli anioni e dianioni corrispondenti.

A. Cotton *et al.*, *Science*, 2002, **298**, 1971.

Additivi alimentari

I cosiddetti "additivi" (*chemical preservatives*) permettono di sostituire alcuni metodi di conservazione commerciali degli alimenti, come la sterilizzazione, che distrugge gran parte dell'attività enzimatica in essi presente.

Questi additivi possono essere divisi in tre grandi categorie generali: gli antimicrobici, che inibiscono la crescita di batteri, dei lieviti e delle muffe; gli antiossidanti, che rallentano l'ossidazione dei grassi e dei lipidi che portano alla rancidità; e un terzo tipo, che blocca la maturazione naturale e quei processi enzimatici che avvengono negli alimenti vegetali dopo che sono stati raccolti. Il biossido di zolfo e i suoi sali posseggono tutte e tre queste funzioni e sono usatissimi, in particolare nella produzione dei succhi di frutta e dei vini. Essi inibiscono la crescita microbica e limitano le reazioni di degradazione, bloccando sia l'imbrunimento enzimatico, sia la reazione cosiddetta di Maillard tra gli zuccheri riducenti e gli amminoacidi. Tra gli antimicrobici prevalgono l'acido propionico e sorbico, che agiscono particolarmente bene a un pH basso, e gli esteri dell'acido paraidrossobenzoico, che agisce anche a un pH

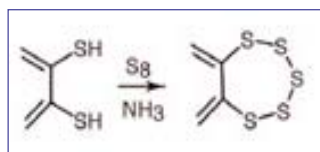
maggiore. Le carni insaccate richiedono l'aggiunta di nitriti o nitrati per impedire lo sviluppo del *Clostridio Botulinico*: questi additivi impartiscono una colorazione rosata. I nitrati si trasformano in nitriti e questi reagiscono con l'emoglobina a formare un prodotto di addizione con l'ossido di azoto. L'aggiunta di nitrati e nitriti va accuratamente dosata, in quanto i nitriti reagiscono con gli amminoacidi formando nitrosammine, considerati agenti cancerogeni.

I livelli di questi ultimi, che si ritrovano negli insaccati trattati, sono però entro i limiti ammessi. Gli additivi del tipo dell'idrossotoluene e dell'idrossoanisolo butilati, e del *tert*-butil-idrochinone e del propilgallato impediscono l'azione dell'ossigeno sugli alimenti, specialmente sugli acidi grassi non saturi e sugli oli, bloccando i radicali liberi, che danno inizio e propagano le reazioni di ossidazione che recano all'irrancidimento. Tra gli additivi che impediscono ai vegetali di metabolizzare, i più usati sono l'acido citrico e quello ascorbico (vitamina C). La ricerca attuale è soprattutto rivolta a individuare, nei prodotti naturali, composti aventi l'azione di additivi. Già qualcuno dei più nuovi antimicrobici è stato trovato nei microrganismi, che lo usano per la propria difesa. Così la nisina e la natamicina, additivi usati per i formaggi, vengono prodotti da microrganismi.

L. Dalton, *Chem. Eng. News.*, 11 novembre 2002, 40.

Sintesi diretta delle pentatiepine fuse

Le pentatiepine fuse, cioè quei composti ciclici che hanno, saldati a due atomi contigui di un anello, una catena di 5 atomi di zolfo, si preparavano sinora a partire dai ditioli vicinali di un derivato ciclico in ammoniaca liquida per trattamento con S_2Cl_2 , S_3Cl_2 o S_8 , ma i ditioli di partenza sono spesso di non facile preparazione. Viene ora proposto un nuovo metodo di preparazione di questi



ticomposti a partire dai pirroli, dagli indoli, dal tiofene e dai loro prodotti idrogenati per semplice azione di S_2Cl_2 in eccesso, in presenza di una base quale la piridina o la trietilammina.

L.S. Kostantinova et al., *Chem. Commun.*, 2002, 1204.

Una supervitamina D?

È stato sintetizzato un potente analogo della vitamina D, indicato con 2MD, che stimola la crescita delle ossa ed è una promessa per quel circa 20% della popolazione dei paesi industrializzati che soffre di osteoporosi. Lo studio degli effetti di questo composto 2MD in laboratorio e sugli animali indica infatti che esso potrebbe dar luogo a una classe di sostanze curative per l'indebolimento delle ossa dovuto all'osteoporosi. Il 2MD agisce selettivamente sul sistema osseo e negli animali è molto efficiente, aumentando la densità delle ossa nei ratti che si trovino in condizioni analoghe a quelle dell'osteoporosi umana, e riesce a far aumentare le ossa in colture di laboratorio. Purtroppo i test sull'uomo sono ancora molto lontani.

Chemistry, Winter 2003, 5.

La gomma per cancellare

L'uso della gomma per cancellare risale a circa il 1750. La matita era stata usata per la prima volta verso la fine del 1500 e, in un primo tempo la cancellatura si faceva con mollica di pane umido o con simili materiali. Nel 1752 l'Accademia Francese delle Scienze notò che il cosiddetto caucciù, cioè il lattice condensato del *Hevea brasiliensis* (albero della gomma) poteva essere usato per cancellare (*rub out*) i segni lasciati dalla matita e di qui nacque il nome *rubber* per il caucciù. La gomma naturale aveva però il difetto di rammollirsi al calore, indurirsi al freddo ed essere facilmente degradabile. Un netto miglioramento si è ottenuto con la vulcanizzazione della gomma introdotta da Charles Goodyear nel 1839. La gomma naturale è un polimero dell'isoprene che viene sintetizzato nell'albero della gomma a partire dal 3-metil-3-butenil pirofosfato, rilasciato dalla pianta quando si provoca un taglio su di essa, come lattice bianco, che si fa coagulare con acido formico. Sinteticamente si può ora ottenere con il catalizzatore di Ziegler-Natta, sia il *cis*-poliisoprene, identico alla gomma naturale, sia il *trans*-poliisoprene, più rigido, detto guttaperca. Nella gomma per cancellare si possono aggiungere pomice ad alto contenuto di silice od altri abrasivi.

S. Ritter, *Chem. Eng. News*, 16 dicembre 2002, 33.

Polimerizzazione in CO₂ liquido con gli ultrasuoni

L'azione degli ultrasuoni per provocare polimerizzazione di una sostanza in un solvente non si manifesta, ad alta pressione, nei solventi ordinari, in quanto in quelle condizioni non si formano bolle e l'implosione (cavitazione) non avviene. Tuttavia nel caso del diossido di carbonio, le alte tensioni di vapore e densità permettono alla cavitazione di manifestarsi. Grazie a questa circostanza si è riusciti a polimerizzare con gli ultrasuoni il metilmetacrilato in una soluzione di CO₂ ad alta pressione. In opportune condizioni si sono ottenuti polimeri di 100.000 dalton. Di più, si è osservato che la solubilità del poli(metilmetacrilato), che dipende dal suo peso molecolare, è funzione della pressione e del rapporto tra CO₂ e monomero e che questa solubilità diminuisce al crescere di questo rapporto, talché si possono ottenere polimeri da 30 sino a 100 kilodalton.

J.T.F. Keurentjes, *Science*, 2002, **298**, 1696.

Due veleni negli scorpioni

Gli scorpioni, come difesa e per catturare le prede, usano due tipi diversi di veleno. Il primo, detto anche preveleno, è un liquido trasparente ed incolore che contiene essenzialmente cloruro di potassio 0,08 M e un peptide capace di bloccare i canali del potassio nella vittima. La puntura col preveleno del *Parabuthus transvaalicus* è dolorosissimo; non uccide però l'uomo, ma è sufficiente per stordire le piccole prede e per allontanare i predatori. Il vero veleno è un liquido latteo che contiene una miscela di peptidi neurotossici e può essere mortale anche per l'uomo. Gli scorpioni però lo usano con la più grande parsimonia in quanto ci vogliono molti giorni affinché questo si riformi, mentre è molto più facile per lo scorpione produrre il preveleno.

Chem. Eng. News, 27 gennaio 2003, 15.