

FLASH

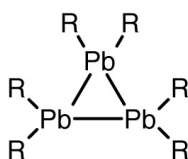
DALLE RIVISTE

a cura di Lamberto Malatesta



Triplumbano omociclico

È stato ottenuto il primo composto metallorganico del piombo avente un sistema omociclico: il ciclotris(bistrietilfenilpiombo) ottenuto dal bromuro di trietilfenilmagnesio e bromuro di piombo.



Precedentemente, con lo stesso bromuro di trietilfenilmagnesio e suoi analoghi con sostituenti più ingombranti, erano stati ottenuti i plumbileni PbR_2 monomeri e dimeri, $R_2Pb=PbR_2$.

Questi ultimi contengono il primo doppio legame $Pb=Pb$ noto. Eseguendo la stessa reazione di Grignard, in presenza di diossano, si è ottenuta ora la formazione del ciclotriplumbano.

M. Werdenbrunch *et al.*, *J Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10172.

Funzione di composti naturali

In Nord America, nel 20° secolo, si è diffusa una pianta invasiva, la *Centaura maculosa*, proveniente dall'Eurasia, che ha generato seri problemi. Si è ora scoperto che questa malerba produce e rilascia i due enantiomeri della catechina, di cui la forma (-) è fitotossica rispetto alle erbe native. La (-)-catechina che infesta il suolo produce, nelle piante ad essa suscettibili, una cascata di eventi che porta ad un'alterata espressione dei geni della loro radice e la morte delle piante stesse. Quasi contemporaneamente è stato scoperto che, nelle rane velenose, gli alcaloidi tossici derivano quasi sempre dalla dieta e che la specie *Dendrobates* metabolizza la pumiliotossina in allopumiliotossina, 5 volte più tossica. Questi studi dimostrano il ruolo dinamico della chimica organica nelle interazioni naturali, come pure che, oltre a conoscere la struttura e la sintesi dei composti naturali, è interessante saperne la funzione esplicata.

Chem. Eng. News, 8 settembre 2003, 15.

Gli acidi *trans*-insaturi sono dannosi

Gli oli e i grassi commestibili sono quasi interamente costituiti da esteri di acidi grassi. Quelli di origine animale, burro, lardo, sego, contengono soprattutto acidi grassi saturi, mentre quelli di origine vegetale e di pesce, contengono in gran parte acidi grassi mono e polinsaturi. Dal punto di vista della salute questi ultimi dovrebbero prevalere nella dieta dell'uomo.

Un difetto degli acidi grassi non saturi è di formare all'aria idroperossidi che, decomponendosi, portano a un rapido irrancidimento. La decomposizione degli acidi grassi insaturi può essere evitata mediante idrogenazione parziale con catalizzatore di nichel. Questa idrogenazione reca però a un serio inconveniente, di trasformare cioè la configurazione *cis*, che presentano tutti gli acidi non saturi naturali, in configurazione *trans*.

È ora risultato che gli acidi *trans*-insaturi, anziché comportarsi nell'organismo umano come gli acidi *cis*-insaturi, si comportano come quelli saturi nel generare LDL (lipoproteine di bassa densità) che aumentano il rischio di malattie di cuore. Purtroppo attualmente

non si richiede di specificare, nei grassi e nei cibi che ne contengono, la quantità di acidi grassi *trans* presenti, e questi ultimi vengono anzi considerati come acidi insaturi. Si impongono perciò regolamenti che obblighino a distinguere gli acidi insaturi *cis* e *trans* e indicare, in modo specifico, la quantità di questi ultimi.

S. Wilkinson, *Chem. Eng. News*, 22 settembre 2003, 33.

Proteine, simili a quelle dell'uomo, da lievito

La maggior parte delle proteine di uso terapeutico, tra cui l'eritroproteina e l'interferone, si producono in colture di cellule di mammifero. Ma questo sistema ha un rendimento scarso, richiede lunghi tempi di fermentazione e glicosila le proteine in modo eterogeneo. Si è ora riusciti a trattare geneticamente il lievito, in modo che esso generi in modo omogeneo proteine umane glicosilate. Queste proteine dovrebbero poter essere prodotte per questa via industrialmente, ottenendo proteine terapeutiche meno costose e più potenti di quelle attualmente sul mercato.

T.U. Gerngross *et al.*, *Science*, 2003, **301**, 1244.

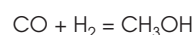
Laghi di idrocarburi su Titano?

La superficie di Titano, la luna più grande del pianeta Saturno, è forse ricoperta da immensi laghi di idrocarburi liquidi. Titano è a quasi 2.109 miliardi di km dalla Terra ed è avvolto da una nebbia uniforme, dovuta alla sua atmosfera ricca di metano e di azoto, che potrebbe dar luogo a piogge di etano liquido. Questa atmosfera, impenetrabile alla luce visibile, è trasparente ai raggi infrarossi e alle frequenze radio. Indagini nello spettro infrarosso, seguite col telescopio di Keck nelle Hawaii, hanno indicato che la superficie di Titano è costituita da aree brillanti, che potrebbero essere di ghiaccio, e aree scure, che si suppongono laghi di idrocarburi. Indagini con il radio-telescopio hanno indicato che le aree scure sono piane e riflettenti e ricoprono il 75% della superficie di Titano. Se queste ipotesi fossero confermate sarebbe interessante sapere quale tipo di chimica organica ha luogo in questi laghi idrocarburi.

E. Wilson, *Chem. Eng. News*, 6 ottobre 2003, 11.

Economia del metanolo

Molto si è detto in questi ultimi anni su una possibile "economia dell'idrogeno". Tuttavia, per maneggiare questo gas volatile e potenzialmente esplosivo, si richiede di operare a pressione elevata con particolari equipaggiamenti e, anche usando tutte le possibili precauzioni, si va incontro a pericoli. Si suggerisce ora che una soluzione migliore sarebbe di trasformare l'idrogeno in metanolo con reazioni del tipo di Fischer-Tropsch:



Il metanolo può essere usato direttamente come combustibile, oppure come fonte energetica nelle celle a combustibile. Esso può essere cataliticamente deidratato ad etilene, dal quale si possono

produrre tutti gli idrocarburi preparati attualmente da combustibili fossili. Naturalmente l'idrogeno, per preparare il metanolo, dovrebbe essere prodotto usando energia nucleare o fonti di energia rinnovabile, solare, idroelettrica, eolica. Si dovrebbe perciò considerare l'"economia del metanolo" come un'alternativa molto positiva "all'economia dell'idrogeno".

G.A. Olah, *Chem. Eng. News*, 22 settembre 2003, 5.

Probabile diminuzione del pH degli oceani

Il continuo aumento, provocato dall'uomo, della concentrazione del diossido di carbonio nell'atmosfera, a parere dei più, sarà la causa di un "effetto serra" che porterà a un riscaldamento della Terra. Poiché il diossido di carbonio atmosferico finisce in gran parte per essere assorbito dagli oceani, formando acido carbonico, esso provocherà anche un abbassamento del pH di tutte le acque marine e oceaniche, specialmente nel loro strato superficiale. Di conseguenza, coralli e altre specie che dipendono dall'equilibrio $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$, ne risentiranno notevolmente.

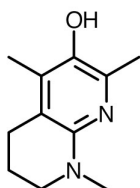
K.L. Livermore *et al.*, *Nature*, 2003, **425**, 365.

Nuovi potenti antiossidanti

I fenoli sostituiti sono efficienti spazzini (*scavengers*) dei radicali e impediscono l'ossidazione dei lipidi che, si pensa, contribuiscano all'aterosclerosi e al morbo di Alzheimer. Il più potente fenolo antiossidante naturale è l' α -tocoferolo, che trasferisce l'atomo di idrogeno fenolico a un radicale lipidico perossidato, bloccando così la reazione a catena.

Si è ora sintetizzata una serie di 6-ammino-3-piridinoli, che, come spazzini di radicali, sono quasi 100 volte più efficienti del α -tocoferolo. Due di questi composti, del tipo indicato nella formula, sono gli antiossidanti più attivi che si conoscano tra quelli che, bloccando i radicali perossidici, interrompono la catena di ossidazione.

D.A. Pratt *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 4370.



Legame diretto di N₂ a un centro metallico

Il complesso tris(ciclopentametilpentadiene)-uranio(III), $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{U}$, posto in soluzione sotto azoto, a pressione moderata, somma una molecola d'azoto a dare $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{U}-\text{N}_2$. Il legame di N₂ a un centro di un metallo di transizione è documentato per molti metalli, ma finora non era mai stato osservato in complessi di elementi-f (lantanoidi e attinoidi). Nei tre complessi di uranio con l'azoto già noti l'azoto è in forma dell'anione $(\text{N}_2)^{2-}$.

La somma di N₂ all'uranio è tanto più inattesa in quanto la molecola $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{U}$ è molto ingombra. Di fatto i tre leganti intorno all'uranio non cambiano posizione all'entrare di N₂, come se non avessero spazio per muoversi, e il legame U-N è ad angolo retto rispetto ai legami formati dallo stesso uranio con il centro degli anelli C_5Me_5 .

R. Dagani, *Chem. Eng. News*, 17 novembre 2003, 17.

Semplice via per produrre nanoparticelle di argento

Per riscaldamento a 40 °C di una soluzione acquosa di AgNO_3 , β -D-glucosio ed amido solubile si ottiene una dispersione di nanoparticelle di argento. Il β -D-glucosio agisce da riducente e le particelle di argento, man mano che si formano, vengono protette dall'amido, che le riveste. Esse risultano di grandezza compresa tra 1 e 8 nm.

Queste dispersioni sono molto stabili, resistono per mesi e potrebbero riuscire utili per applicazioni farmaceutiche o biologiche.

S.L. Wallen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13940.

Nuova strada per evadere l'azione di un antibiotico

È stata scoperta una via mediante la quale i batteri sopravvivono all'azione dell'antibiotico da essi stessi prodotto. I batteri hanno dimostrato la loro capacità di usare diverse tattiche per evitare di essere uccisi dagli antibiotici, per esempio pompandoli fuori dalle loro cellule, oppure inattivandoli o mutando il bersaglio dell'antibiotico per mezzo di modificazioni chimiche.

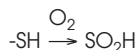
Ora, il batterio che biosintetizza la calicheamicina (un potente antitumorale) usa una via del tutto nuova. La molecola della calicheamicina contiene due tripli legami, separati da due doppi legami; questo gruppo enediinico forma facilmente un diradicale che strappa 2 atomi di idrogeno dalle catene del DNA, spezzandole.

La calicheamicina tuttavia non è in grado di discriminare e il batterio che la produce deve difendere da essa il proprio DNA. A questo scopo esso produce una proteina, che reagisce con il diradicale, trasformandolo in una molecola cicloaromatizzata inattiva. Si ritiene che questo meccanismo possa essere usato solo nel caso di antibiotici potentissimi, che agiscono in soluzioni femtomolecolari.

J. Thorson *et al.*, *Science*, 2003, **301**, 1537.

Enzima che riduce i gruppi cisteinsolfinici

L'ossidazione del gruppo tiolico della cisteina delle proteine, da parte di perossidi, ad acido solfinico:



era sino ad oggi considerata irreversibile

È stato ora caratterizzato un nuovo enzima, chiamato sulfiredossina, presente nel lievito e nell'uomo, che riconverte il gruppo solfinico a gruppo tiolico.

Si ritiene che la sulfiredossina converta prima l'acido solfinico in estere fosforilico $-\text{SO}_2\text{PO}_3^{2-}$. Un gruppo tiolico, in essa presente, attacca successivamente lo zolfo solfinico, formando un tiosolfato intermedio che viene facilmente ridotto a cisteina. La sulfiredossina sembra implicata nella riparazione delle proteine nelle quali il gruppo tiolico sia stato ossidato ad acido solfinico.

M.B. Toledano *et al.*, *Nature*, 2003, **425**, 980.