



Composizione isotopica del carbonio organico proveniente dagli spazi siderali

Tra le particelle di polvere interplanetaria è stato scoperto ora materiale organico che si ritiene fosse già esistente prima della formazione del sistema solare. In esso il carbonio e l'azoto presentano una composizione isotopica diversa da quella che questi elementi presentano nei campioni provenienti dalla Terra, talché per esempio $C_{12}/C_{13}=96,6$ anziché 87,3. Ciò suggerisce che il materiale delle polveri extraterrestri si sia formato sulle nubi molecolari interstellari fredde e ricche di radiazioni.

Precedentemente si erano già trovate particelle di polvere di composizione inorganica in cui l'idrogeno e l'azoto avevano una composizione isotopica anomala.

L'attuale scoperta dimostrerebbe che anche il materiale organico formatosi negli spazi profondi è sopravvissuto circa 5 miliardi di anni e che infine è sceso sulla Terra. La polvere interplanetaria che cade sulla Terra è di 8 t/giorno. Parte di essa contiene materiale organico di origine interstellare che può aver contribuito alla formazione delle sostanze che hanno dato poi luogo alla vita sulla Terra.

C. Floss *et al.*, *Science*, 2004, **303**, 1355.

H₂O₂ su Marte

Dopo anni di infruttuose ricerche è stata ora provata con la radio-spettroscopia, usando il telescopio J.C. Maxell, posto alle Hawaii a circa 4.500 metri di altitudine, la presenza, da lungo postulata, del perossido di idrogeno H₂O₂ su Marte.

Questo perossido viene prodotto dalla luce Uv che fotolizza il vapor acqueo e contribuisce alla chimica di H₂O₂, CO, N₂ e O₂ nell'atmosfera di Marte. L'H₂O₂, poiché agisce in modo negativo sui microrganismi, rende meno probabile l'ipotesi di esistenza di vita sulla superficie di questo pianeta.

Chem. Eng. News, 1 marzo 2004, 27.

Sintesi del (+)-discodermolide

Il Novartis Chemical & Analytical Development Group di Basilea ha messo a punto un procedimento di sintesi per l'inibitore della crescita delle cellule tumorali: la (+)-discodermolide. Questa sintesi richiede ben 29 passaggi e sono stati finora ottenuti 60 g di inibitore. Ciò rappresenta il miglior esempio di lavoro sintetico uscito da una compagnia industriale.

Si pensi che la spugna in cui la (+)-discodermolide è stata scoperta, era stata raccolta nelle Grandi Bahamas manualmente da un sommozzatore a 33 m di profondità e che questa spugna allo stato secco contiene 2 parti su 100 mila di inibitore. Ciò significa che i 60 g ottenuti per sintesi sono contenuti in circa 3 t di spugna!

La (+)-discodermolide è un agente antimicotico che opera legandosi ai microtubuli stabilizzandoli, agendo in modo analogo al noto farmaco tassolo, rispetto al quale è però più potente nella stabilizzazione dei microtubuli e più solubile in acqua del tassolo stesso, con

cui è del resto sinergica. Si spera così di poter sviluppare un farmaco per il cancro al colon, alle ovaie e alle mammelle.

Sicuramente la Novartis con questa sintesi ha conseguito un grande risultato, dimostrando che quando un nuovo farmaco è valido i chimici possono trovare un approccio sintetico percorribile nonostante la complessità della sua struttura.

M. Freemantel, *Chem. Eng. News*, 1 marzo 2004, 33.

Nuove possibilità dei catalizzatori di Wilkinson

Il primo catalizzatore omogeneo che permise l'idrogenazione degli alcheni e di altri composti non saturi a temperatura e pressione ambiente fu quello noto come catalizzatore di Wilkinson, il clorotris(trifenilfosfina)rodio.

Gli analoghi bromurati e iodurati sono erano ben noti ma non quello fluorurato, che è stato ora studiato. La sua struttura ai raggi X indica distanze P-F e angoli sorprendentemente vicini a quelli del composto clorurato, mentre generalmente nei fluoruri dei metalli di transizione ciò non avviene. Il composto è stabile e ha un'attività catalitica paragonabile a quella del catalizzatore di Wilkinson, ma esso può scindere il legame C-Cl del clorobenzene in condizioni miti, formando complessi di rodio.

V.V. Grushun *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3068.

Derivato del fullerene che agisce da riduttore di N₂

Nei processi biologici e sintetici sinora noti, il processo di fissazione dell'azoto si basa sulle proprietà redox di metalli.

Ora è stato trovato che il fullerene 60, legato a due molecole di γ -ciclodestrosio, posto in soluzione e trattato con 100 equivalenti di bisolfato di sodio, sotto azoto a 60 °C, produce, in 1 h, il 35% di ammoniaca. La reazione non procede al buio e l'irradiazione con una lampada al mercurio ne aumenta il rendimento.

S. Uemura *et al.*, *Nature*, 2004, **428**, 279.

Filamenti minerali prodotti da batteri

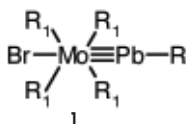
Nelle miniere abbandonate di ferro si notano alcuni batteri che estrudono filamenti di polisaccaridi che agiscono come uno "stampo" (*template*) in grado di formare nanocristalli straordinariamente allungati di ossidoidrossido di ferro FeO(OH).

Si è fatta l'ipotesi che la formazione di questi nastri mineralizzati sia parte di un processo metabolico elaborato per produrre energia. Questi filamenti furono studiati con diverse tecniche tra cui la microscopia a raggi X con un sincrotrone di alta risoluzione e riprodotti in laboratorio. Si ritiene che gli enzimi dei batteri catalizzino l'ossidazione del ferro e la riduzione dell'ossigeno, provocando la formazione di FeOOH amorfo sulle fibre del polimero, che con il tempo forma nanocristalli allungati. Lavori di questo tipo potrebbero portare a capire meglio la biomineralizzazione.

C.S. Chan *et al.*, *Science*, 2004, **303**, 1656.

Primo composto contenente Pb con un legame triplo

I legami doppi e tripli negli elementi del 14° gruppo, ad eccezione di carbonio e silicio, sono molto rari e non era noto nessun composto che contenesse Pb con un legame triplo. Ora, facendo reagire un composto molibdeno-fosfinico, contenente anche il legante N_2 , con bromuro di 3,6-(2,4,6-triisopropil-fenil)fenile ($=R$) si è ottenuto il composto **1**



dove $R_1 = P(CH_3)_3$

La struttura cristallina ha dimostrato che la coordinazione del Pb è lineare e che il legame triplo è assai corto: 2,55 Å, quindi 0,43 Å più corto del legame semplice.

Chem. Eng. News, 15 marzo 2004, 36.

Nuovo inquinante atmosferico naturale

Non si era mai ipotizzato che l'isoprene, sostanza emessa dalla vegetazione in notevoli quantità, fosse coinvolto nella formazione di aerosoli atmosferici, in quanto si riteneva che i suoi prodotti di ossidazione fossero assai volatili. È stato ora provato che l'isoprene, nell'aria, si trasforma parzialmente nei diastereoisomeri del 2-metilnitrolo, che hanno scarsa volatilità. Questi cosiddetti aerosoli organici secondari (SOA) verrebbero prodotti sulla Terra in quantità di 2×10^{12} g all'anno, dai circa 20×10^{12} g di SOA che si formano per via biogenica. Si ricordi che l'isoprene rappresenta il 50% degli idrocarburi (metano escluso) presenti nell'atmosfera.

Di questa nuova scoperta si dovrà tener conto nella modellazione dell'atmosfera e negli studi della qualità dell'aria.

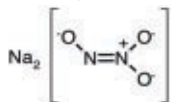
M. Claeys *et al.*, *Science*, 2004, **303**, 1173.

Il perossinitrato in biochimica

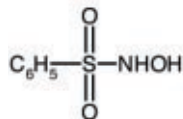
Il radicale superossido O_2^- , prodotto ovunque dalle cellule, ha una straordinaria capacità di reagire con l'ossido d'azoto, formando il perossinitrato ONO_2^- , molecola nefasta, implicata in molte gravi malattie. Esso infatti ossida qualunque molecola biologica con cui venga in contatto: le proteine, il Dna, i lipidi. I danni che reca comprendono non solo alcune forme di diabete e di disturbi al cuore, ma soprattutto la sclerosi laterale amiotrofica, la sclerosi multipla e, forse, il morbo di Alzheimer. Gli organismi producono enzimi capaci di tenere sotto controllo l'azione del perossinitrato, tra cui la superossidodismutasi, che elimina il superossido.

Recentissimamente nella ricerca su NO e sui suoi derivati è apparsa un'altra molecola, l'HNO, nitrossile o acido iponitroso. Inizialmente si riteneva che questa sostanza fosse un acido debole con $pK_a=4,7$. In tal caso, in condizioni biologiche, dovrebbe dominare l'anione NO^- , che reagirebbe subito con NO a dare $N_2O_2^-$ e successivamente N_2O , e vi è abbastanza NO nei tessuti da rendere la presenza di HNO (o di NO^-) del tutto insignificante.

D'altra parte i donatori di HNO, quali i cosiddetti sali di Angeli



e l'acido di Piloty,



che liberano rapidamente HNO, danno luogo a reazioni che ci si aspetterebbe dovute a questa specie chimica. Successivamente è risultato che HNO è invece un acido debolissimo ($pK_a=12$) e la sua presenza nei tessuti biologici appare perciò possibile. A questo punto si può solo osservare che la ricerca chimica sulle reazioni biologiche degli ossidi di azoto è ancora aperta e che ci si attendono presto nuovi importanti risultati.

Chem. Eng. News, 8 marzo 2004, 41.

Le "mucche pazze" trasmettono all'uomo la CJD?

Nel numero di giugno di questa rivista abbiamo riportato un articolo in cui gli autori escludevano che i prioni patogeni, caratteristici della malattia e capaci di trasformare i prioni normali in prioni patogeni, possano passare nell'uomo per ingestione di carne infetta, in quanto il processo digestivo li idrolizza, dando luogo a frammenti non infettivi.

Ora ricercatori italiani dell'Università di Verona hanno osservato due mucche, portatrici di BSE, nel cervello delle quali esistevano placche ben diverse da quelle della tipica BSE, con una distribuzione dei prioni completamente nuova e anomala. Inoltre, in seguito alla proteasi, i frammenti dei prioni che ne risultavano, di peso molecolare minore di quella dei frammenti che provengono dai prioni della normale BSE, potevano propagare l'infezione. Le placche amiloidi di queste mucche erano, d'altra parte, simili a quelle che si osservano nell'uomo nella malattia di CJD, assai simile alla BSE e allo scrapie delle pecore. Si può così forse attribuire la rara trasmissione della BSE all'uomo (sotto forma di CJD) al fatto che egli si sia nutrito di carne di mucca infetta da BSE anomala.

Chem. Eng. News, 23 febbraio 2004, 26.

Metodi colorimetrici per il riconoscimento dell'omocisteina

Un elevato tasso di omocisteina nel sangue costituisce un fattore di rischio per le malattie cardiovascolari e per il morbo di Alzheimer. Sono stati ora messi a punto due metodi colorimetrici per individuare questa sostanza mediante l'uso di reagenti commerciali di uso comune. Si è trovato che il metilviologeno cambia il proprio colore in presenza di omocisteina ma non con gli analoghi cistina e glutatone e, analogamente, si comporta il nero di fluorone in presenza di fosfina.

Questi metodi, che richiedono non più di 5 minuti, producono cambiamenti di colore osservabili visualmente o con spettrofotometro Uv-Vis ed è possibile che stiano per essere adottati come metodi diagnostici. R.M. Strongen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3400.