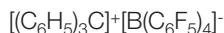




Attivazione di C-F alifatico

Si è ora riusciti a trasformare cataliticamente legami C-F in legami C-H a T amb. Il substrato R-F viene trattato con un eccesso di trietilsilano Et_3SiH e quantità catalitiche del sale:



Il carbocatione attrae l'idruro Et_3SiH generando $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Quest'ultimo reagisce con R-F dando $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ e $[\text{Et}_3\text{SiF}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ reagisce poi con Et_3SiH formando RH e rigenerando $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

O.V. Dzerov *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2852.

L'arsenico possibile causa di migrazione degli americani nativi

La popolazione Sinagua, verso il 1450 abbandonò la Green Valley in Arizona, dove era vissuta per 700 anni. Si è ora valutato che il movente di questa migrazione, avvenuta dopo che, per circa vent'anni, essi avevano utilizzato le acque del pozzo Montezuma, possa essere stata la contaminazione di quest'ultimo, che è risultato contenere forti percentuali di arsenico, più di 100 ppb. I limiti di questo elemento nelle acque potabili si considera di 5 ppb. Le ossa di coniglio e di tortora datate a metà del 1400, e che erano residui della dieta dei carnivori, contengono 229 mg/kg di arsenico, in confronto ai 2 mg/kg delle ossa di questi stessi animali in altre zone. Anche le ossa degli anziani della popolazione sono ricche di arsenico.

È altamente probabile che i sintomi dovuti all'avvelenamento da arsenico siano stati considerati un messaggio divino per abbandonare quell'area.

L. Dalton, *Chem. Eng. News*, 21 marzo 2005, 14.

Metodo per ricoprire la superficie del silicio con gruppi funzionali

I cloruri acidi reagiscono direttamente con le superfici nude di silicio elementare a formare un monostrato chemiadsorbito metil-terminato o cloro-terminato. Quest'ultimo reagisce con l'amminogruppo delle ammine o delle proteine.

I cloruri dei monoacidi, come il cloruro di butanoile, formano dei monostrati terminanti con il gruppo metilico, i cloruri dei diacidi, come il cloruro di suberoile $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_6\text{COCl}$, formano dei monostrati terminanti con il cloruro dell'acido.

È stata provata la reattività dei monostrati terminanti con il cloruro dell'acido con ottilamina, morfolina, piperazina e con la proteina

sero-albumina bovina ed è risultato che i rendimenti della reazione crescono con la concentrazione dell'ammina.

M.L. Linford, *Langmuir*, 2005, **21**, 2093.

Molto metano nei cieli tropicali

La prima misura globale del metano nella bassa troposfera indica una grande abbondanza di questo gas sopra la foresta tropicale. Dopo il CO il metano è il più importante "gas serra" coinvolto dall'attività umana. Rilevamenti del 2003 effettuati con il satellite dell'Agenzia Spaziale Europea, misurando la radiazione solare proveniente dalla Terra hanno dimostrato che le concentrazioni di metano sopra le foreste tropicali considerate sinora erano in difetto del 4%. È perciò necessario conoscere la distribuzione del metano per migliorare i modelli del clima.

C. Frankeberg, *Chem. Eng. News*, 21 marzo 2005.

Alte temperature nelle bolle di cavitazione acustica

All'interno di bolle provocate dalla cavitazione acustica si osservano temperature fino a 15.000 K. Era noto da anni che il gas all'interno di una bolla formata per cavitazione acustica, che collassa, può diventare tanto caldo da emettere luce visibile, ma non si era stati in grado di prevedere o teorizzare l'ordine di temperatura raggiunto. Ora si è riusciti a stabilire che il gas può assumere temperature sopra i 15.000 K, tre volte superiori a quelle solari superficiali, e che esso è ionizzato, cioè in forma di plasma.

Nella cavitazione acustica un liquido viene sottoposto agli ultrasuoni, provocando la formazione di bollicine che prima crescono, poi collassano. Studiando singole bolle sonoluminescenti in cui una singola bolla si espande e implode ripetutamente, si erano osservati lampi di luce il cui spettro di emissione non rivelava nulla. Usando però come liquido acido solforico con bolle di xeno o argo, la luminescenza è migliaia di volte maggiore che non in acqua e lo spettro contiene luce spettrale ben risolta derivante da specie molecolari e atomiche, dall'intensità delle quali venne misurata la temperatura sopraddeita.

D.J. Flannigan *et al.*, *Nature*, 2005, **434**, 52.

Cristalli che assorbono CO₂ e CH₄

Un materiale nanoporoso molecolare tenuto insieme da deboli forze di van der Waals ha una grande capacità di accumulo per il CO₂ e per il metano, a pressione e temperatura ambiente.

Per esempio il tris-fenilenediossiciotriofosfazene assorbe molti gas, in particolar modo CH₄ e CO₂ e molto meno N₂, O₂ e H₂. Ciò

suggerisce il possibile uso di queste sostanze per l'eliminazione del CH_4 e del CO_2 da miscele gassose. È stato dimostrato che le molecole del gas sono in stretto contatto con le pareti dei nanopori.

P. Sozzani, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 1826.

Problemi nel dosaggio dei medicinali

Nel considerare gli effetti dei medicinali è importante valutare i loro effetti collaterali, potenzialmente dannosi. Il problema maggiore è dovuto al diverso modo in cui i pazienti rispondono all'effetto dei medicinali in questione.

Considerando per esempio l'aspirina, il più usato tra gli analgesici comuni, si osserva che un paziente richiede una tavoletta per far passare il mal di capo, mentre un altro ne richiede due, per un altro già mezza dose provoca sangue dal naso e così via.

Alcuni farmaci hanno parametri farmacocinetici che variano del 15% intorno al valore medio, mentre la loro semivita varia del 400%. Da questi dati si ricava che se un farmaco ha un indice terapeutico ristretto, il medico deve conoscere il paziente e la sua risposta al farmaco, per adattare la terapia e ridurre gli effetti secondari o evitarli. Tali effetti sono talvolta più fastidiosi dei sintomi della malattia. Negli ospedali questi due parametri possono essere valutati mediante analisi a tempi diversi, modificando il trattamento quando è necessario. In casa, quando il farmaco in confezioni di peso diverso non è disponibile, il problema di adattare la dose è difficile. Inoltre i medici non tengono conto della scarsa affidabilità del paziente, nel senso che sia in Europa sia negli Stati Uniti circa la metà dei pazienti non seguono il regime loro raccomandato. L'omissione di una dose, tanto peggio se seguita da una dose doppia per correggerla, può infatti recare notevoli danni.

J.M. Vergnaud, *Chem. Eng. News*, 2 maggio 2005.

Il pericolo di esplosione nell'uso di idrogeno

In una lettera intitolata "Biocarburante e idrogeno" (*Chem. Eng. News*, 14 marzo 2005, 6) si mettono in evidenza i benefici dell'idrogeno dichiarando che esso è a buon prezzo e pulito. È ora arrivato il tempo di considerare la follia della cosiddetta economia dell'idrogeno e i benefici dei biocarburanti. Non si è infatti tenuto conto a sufficienza delle implicazioni relative alla sicurezza.

L'idrogeno ha la temperatura di ignizione (*flash point*) più bassa ($-253\text{ }^\circ\text{C}$) di qualunque altro combustibile usato o considerato. Questa, come è noto, rappresenta la temperatura a cui il vapore del combustibile venendo in contatto nell'aria con una fonte di calore si accende. Gli altri combustibili hanno punti di infiammabi-

lità molto superiori: $-104\text{ }^\circ\text{C}$ il propano, $11\text{ }^\circ\text{C}$ l'etanolo, $22\text{ }^\circ\text{C}$ l'ottano. Se una delle automobili a idrogeno, previste nel prossimo futuro, dovesse esplodere in un incidente, gli occupanti verrebbero praticamente polverizzati e ne conseguirebbe una protesta simile a quella che si ebbe dopo l'esplosione del *Challenger*. È bene che i chimici siano consci di questo pericolo prima che sia troppo tardi.

J. Castellano, *Chem. Eng. News*, 2 maggio 2005.

Come funziona l'additivo di un lubrificante

I lubrificanti per i motori delle automobili spesso contengono come additivi dialchilfosfati, che formano una pellicola che protegge l'acciaio e il ferro fuso dal consumarsi per effetto dello sfregamento. Ciò avviene da almeno sessant'anni e nessuno si è sinora preoccupato di conoscere i processi chimici e fisici responsabili della formazione e della funzione di queste pellicole.

Si è ora constatato che il ditiofosfato si spezza nell'olio formando catene di polifosfato che si accumulano sulla superficie del motore a formare un fosfato di zinco che contiene piccole quantità di zolfo e idrocarburo. Le condizioni di alta pressione del motore trasformano le catene viscoelastiche di fosfato di zinco in un reticolo fortemente legato attraverso gli atomi di zinco. Questo è possibile per la capacità degli atomi di zinco di passare dalla di- alla esacoordinazione. Si stanno ora studiando altri atomi con numeri di coordinazione variabili che possano sostituire lo zinco, sviluppando additivi diversi. Infatti l'additivo con lo zinco danneggia i convertitori catalitici e non protegge le superfici di alluminio, che sempre spesso sostituiscono il ferro nei motori.

M.H. Müser *et al.*, *Science*, 2005, **307**, 1612.

Nuovo virus in USA

Il virus *West Nile* (WNV), giunto da poco negli Stati Uniti dall'Africa, ha ucciso 98 persone nel 2004. In uno studio risultò che i topi infetti di WNV guarivano mediante trattamento con un anticorpo artificiale che risulta presente anche nell'uomo, qualora abbia superato un attacco di tale virus. Questo anticorpo umanizzato viene ora valutato per sapere se esso è efficiente e sicuro nell'uomo quanto lo è nel topo.

Si sta ora studiando il meccanismo preciso con cui gli anticorpi terapeutici agiscono.

La trasmissione di questa malattia è dovuta a zanzare e a uccelli e l'unico mezzo per impedirla sarebbe l'eliminazione degli insetti vettori, cosa che per ora sembra un compito impossibile.

V. Aller, *Chemistry World*, giugno 2005, 8.