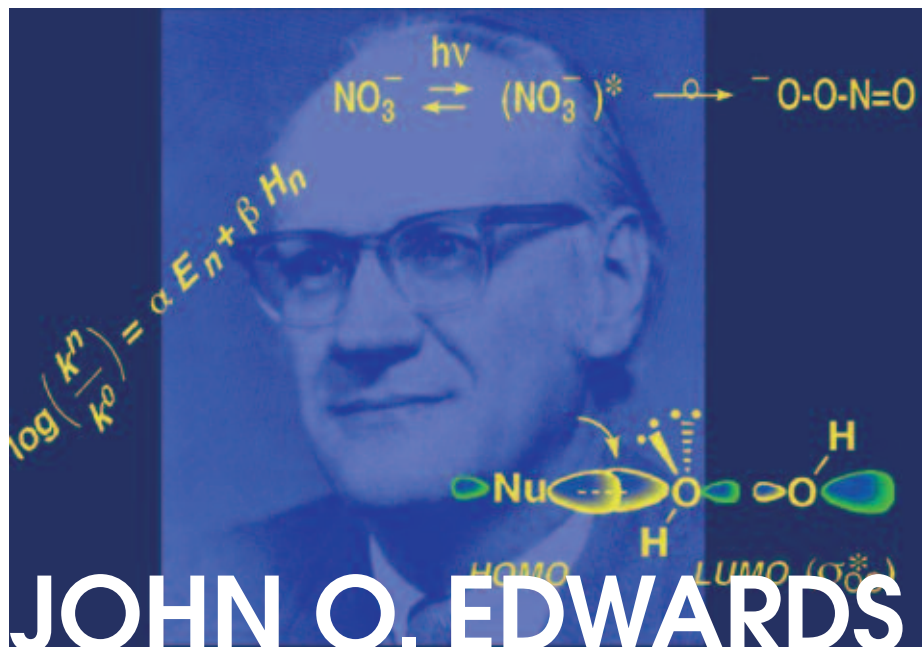




Ruggero Curci, Lucia D'Accolti,
Caterina Fusco
Dipartimento di Chimica
Università di Bari
e ICCOM - CNR, Sezione di Bari
curci@ba.iccom.cnr.it

JOHN O. EDWARDS MEZZO SECOLO DI CHIMICA DEI COMPOSTI PEROSSIDICI

È presentata una breve rassegna circa la figura e l'opera scientifica del prof. John O. Edwards (Brown University, USA), socio onorario della Società Chimica Italiana, di recente scomparso.

Il suo notevole contributo allo sviluppo delle conoscenze nel campo della chimica dei composti perossidici, con particolare riguardo alla definizione dei meccanismi di ossidazione, è qui riassunto traendo lo spunto dai suoi studi sul trasferimento di ossigeno elettrofilo da perossidi a substrati nucleofili, sulla generazione di specie radicaliche, sulla catalisi da complessi di metalli di transizione e sulla definizione della reattività dell'elusivo acido perossosnitroso.

Il prof. John O. Edwards (Emerito, Chemistry Department, Brown University, Providence, RI, USA), Membro Onorario della Società Chimica Italiana, si è spento lo scorso 4 novembre, all'età di 83 anni.

È questa una grave perdita per la comunità chimica italiana e internazionale.

Alcuni cenni circa la vita e le opere di questo insigne scienziato varranno a illustrare sommarariamente la sua personalità scientifica.

Nato nel 1922, egli frequentava come studente di Chimica la Colgate (Hamilton, NY, USA) nel 1941, all'atto del diretto coinvolgimento degli Stati Uniti d'America nella seconda guerra mondiale. Lasciò gli studi e si arruolò nel corpo degli US Marines, partecipando a diverse cruente operazioni di sbarco nel teatro del Pacifico, compresa la famosa conquista di Saipan e Tinian (Isole Marianne) nell'estate del 1944. Al termine del conflitto

mondiale, John riprese gli studi presso l'Università del Wisconsin a Madison (WI, USA), ove egli incontrò e sposò Ruth Cristofferson, la sua compagna per la vita. Dopo aver conseguito il Dottorato di Ricerca (Ph.D.) presso la medesima Università del Wisconsin, nel 1950 John Edwards si trasferì alla Cornell University di New York, come "postdoctoral fellow e research associate" del famoso chimico fisico Peter Debye (Premio Nobel per la

Chimica nel 1936).

Nel 1952 egli fu chiamato a far parte del corpo accademico della Brown University (Providence, RI, USA). Presso la medesima università ha svolto ininterrottamente sin quasi ai nostri giorni la sua attività didattica e di ricerca in qualità di Full Professor of Chemistry (professore ordinario), poi Professore Emerito. La sua lunga, versatile e fruttuosa attività didattica gli valse il conferimento, nel 1974, dell'ambito "MCA College Chemistry Teachers Award".

Nell'anno accademico 1967-'68, quale recipiente di una "Guggenheim Memorial Fellowship", egli ebbe a trascorrere un anno sabbatico presso le Università di Roma e di Padova, tenendo conferenze e seminari di ricerca in numerose altre università italiane (Bologna, Milano, Genova, Bari, *et alia*). Da allora, e per oltre trent'anni, le sue visite in Italia ed i suoi contatti con ricercatori e colleghi universitari italiani si vennero moltiplicando, così che nel 1976 venne nominato Socio Onorario della Società Chimica Italiana.

Autore di 300 pubblicazioni scientifiche apparse in periodici a diffusione interna-

zionale, nonché autore o editore di eccellenti libri (uno tradotto anche in lingua giapponese, vedi Fig. 1) [1], i Suoi interessi di ricerca hanno riguardato precipuamente la chimica e reattività di composti perossidici e i meccanismi di reazioni organiche ed inorganiche.

Particolarmente memorabili sono stati i suoi studi pionieristici sulla chimica e reattività delle specie perossodisolfato e perossodifosfato, sulle ossidazioni catalitiche con complessi del vanadio e del molibdeno, e più di recente le indagini sulla formazione e reattività di specie perossidiche iperenergetiche, quali l'acido perossinitoso e i diossirani.

Noi presentiamo qui di seguito quanto costituisce un modesto tentativo di riassumere alcune "highlights" che hanno caratterizzato la sua proficua opera scientifica.

Meccanismi di ossidazione polare con composti perossidici e reattività nucleofila

Di capitale importanza fu il contributo fornito da Edwards alla definizione dei mec-

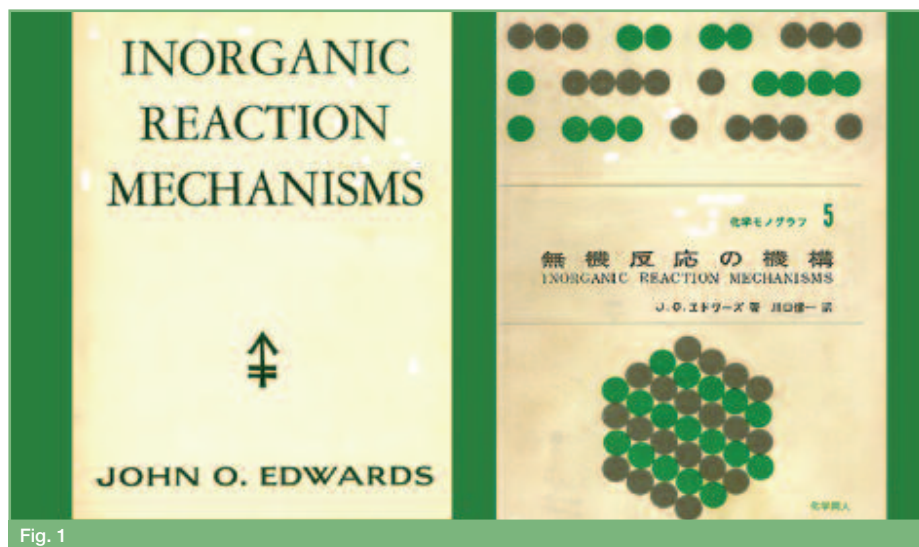


Fig. 1

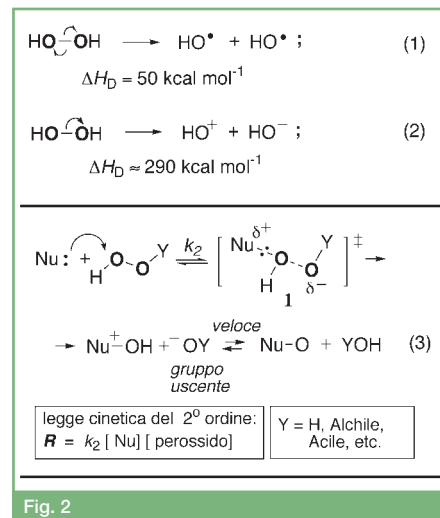


Fig. 2

canismi di ossidazione con perossidi organici e inorganici di substrati di vario tipo. Questa classe di composti, come noto, è comunemente prona alla scissione omolitica in ragione del debole legame O-O (eq. 1, Fig. 2). E infatti, per i più comuni composti perossidici, l'energia richiesta per la scissione omolitica di tale legame in fase gas varia da ca. 50 kcal/mol per l'acqua ossigenata HO-OH e ca. 35 kcal/mol per dialchilperossidi a 25-27 kcal/mol per i dialchilperossidicarbonati [2].

Le reazioni di ossidazione che procedono attraverso la preliminare scissione omolitica del perossido, e che seguono un cammino radicalico più o meno complesso, sono quindi del tutto comuni [2].

È stato stimato che in fase gas, la scissione eterolitica del legame O-O (eq. 2, Fig. 2) è sfavorita rispetto alla scissione omolitica per circa 240 kcal/mol! [2a]

Tuttavia, in fase condensata, l'eterolisi del legame O-O può aver luogo preferenzialmente, se assistita dalla polarizzazione indotta dall'approccio di un substrato elettron-donatore Nu: (eq. 3), da solventi polari, ed eventualmente da effetti cooperativi di specie protiche (come, ad esem-

prio, lo stabilirsi di legami a idrogeno (come in 1', Fig. 3). Queste reazioni polari, caratterizzate da una stechiometria semplice che esprime il trasferimento di ossigeno elettrofilo al substrato nucleofilo (e.g., l'ossidazione di solfuri organici R_2S a solfossidi R_2SO) sono anch'esse piuttosto comuni, con acqua ossigenata in acqua o altro solvente polare, anche catalizzate da acidi forti (eq. 4-6).

Tali reazioni si distinguono dai processi radicalici perché presentano spesso un'elementare legge cinetica del 2° ordine, ordine uno in perossido e ordine uno in substrato.

In accordo con la legge cinetica osservata, si poté formulare un semplice meccanismo bimolecolare, in cui il substrato

elettron-donatore Nu: reca una coppia di elettroni non condivisa all'attacco di uno degli atomi di ossigeno del perossido, mentre il debole legame O-O si viene a scindere eteroliticamente nello stato di transizione (ST) come mostrato schematicamente in Figura 2, eq. 3.

In termini di orbitali molecolari di frontiera (FMO), il processo concertato implica l'interazione dell'orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO) del nucleofilo con l'orbitale non occupato a più bassa energia (LUMO) σ^* del perossido, per formare il nuovo legame Nu-O (Fig. 4).

Edwards fu il primo a notare la stretta somiglianza di questo processo con quello generale delle reazioni di spostamento nucleofilo S_N2 all'atomo di carbonio sp^3

(anch'esso un centro elettrofilo) di substrati organici, quali ad esempio gli alchil alogenuri R-X. In entrambi i casi, infatti, il processo presenta stringenti requisiti di stereo allineamento del nucleofilo (gruppo entrante) con il legame che si viene a scindere. A supporto, Edwards dimostrò che - per un'ampia serie di diversi nucleofili forti (a carica negativa) - il "trend" delle velocità di reazione per lo spostamento su un substrato organico, come il metil bromuro (CH_3Br), e il processo di ossidazione con acqua ossigenata sono correlabili

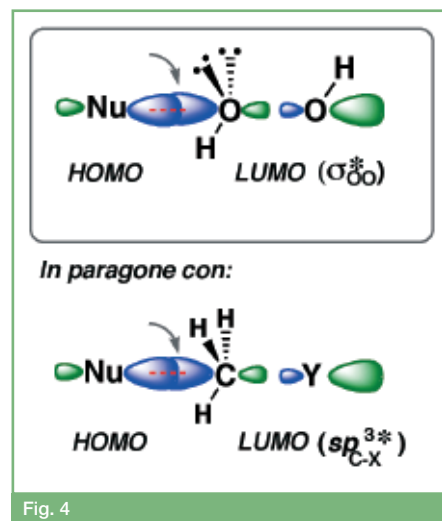


Fig. 4

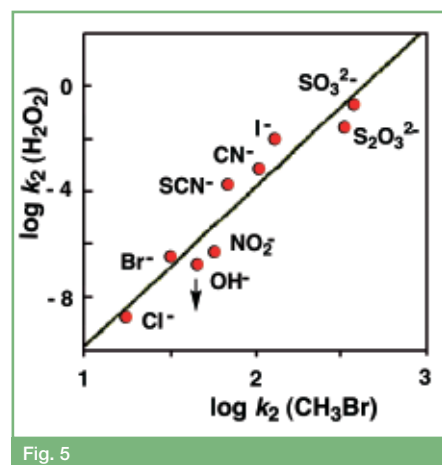
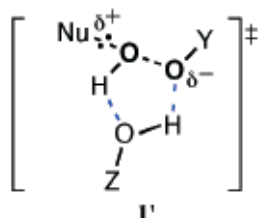


Fig. 5

secondo una relazione lineare di energia libera (LFER), come mostrato dall'esempio in Fig. 5.

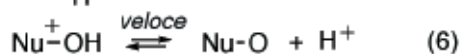
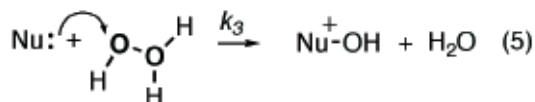
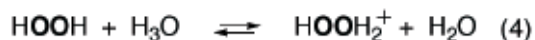
Si noti l'ottima correlazione, ad onta del fatto che la selettività (sensibilità alla natura del nucleofilo) dei due elettrofili (alogeno alchilico sp^3 e il perossido) sia notevolmente diversa. E infatti, mentre per l'alogeno alchilico l'atteso "trend" delle velocità relative con ioni alogeno in mezzo acquoso, i.e. $k(I^-) > k(Br^-) > k(Cl^-)$, varia per un fattore di circa 250, la stessa serie nel caso di perossidi tipici come l'acqua ossigenata copre un intervallo di circa 10^6 !

Catalisi Acida Generale da Specie protiche



Z = H, alchile, acile, etc.

Catalisi Acida Specifica da Acidi Forti



Cfr.:

Gruppo uscente	Acido Coniugato (pK_a)
H_2O	H_3O^+ (-1.7)
HO^-	H_2O (15.7)

Fig. 3

Riguardo poi alla natura del perossido, Edwards sottolineò come, in accordo con il meccanismo proposto, l'efficacia del processo dipende crucialmente dalla bontà del gruppo uscente YO^- , e quindi dalla natura del perossido. Quanto meno basico è YO^- , tanto migliore sarà come gruppo uscente, e quindi tanto più efficace il perossido (o l'idroperossido) nel trasferire ossigeno perossidico al substrato nucleofilo. Gli esempi a supporto sono numerosissimi [2a].

Ad esempio, il logaritmo della velocità di reazione dello ione Br^- con un peracido inorganico quale lo ione carato $\text{HO-OSO}_2\text{O}^-$ (gruppo uscente solfato SO_4^{2-}), acido peracetico HO-O(C:O)CH_3 (gruppo uscente acetato $\text{CH}_3(\text{C:O})\text{-O}^-$) e acqua ossigenata HO-OH (gruppo uscente HO^-), il $\log k$ decresce nell'ordine ca. $0 > -0,8 > -6,4$, e la reattività relativa quindi per un fattore di ca. 10^6 ! [2a]

Studi cinetici dettagliati permisero poi a Edwards di mettere in luce fondamentali dettagli che influenzano la reattività di idroperossidi quali donatori di ossigeno elettrofilo, come ad esempio il favorevole intervento di molecole protiche nello stato di transizione (*ST*) mediante lo stabilirsi di legami a idrogeno (ad esempio, come mostrato in 1', Fig. 3); si minimizza con ciò la sfavorevole separazione di carica e si promuove la reazione. Questa osservazione ha poi costituito una solida base per la razionalizzazione dell'effetto solvente, nonché di svariati "effetti cooperativi" proposti a spiegazione di regio- e stereoselettività osservate in numerose ossidazioni elettrofile con peracidi e perossidi [2].

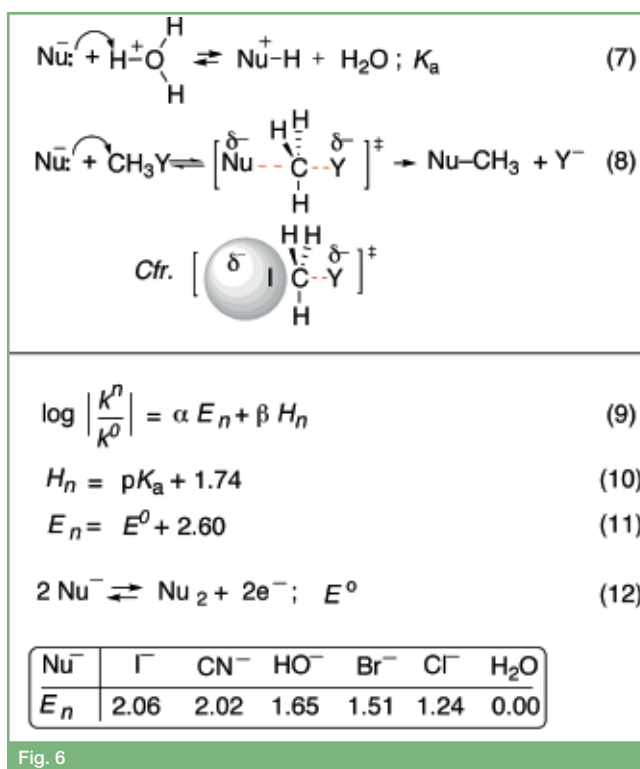
Le indagini sulla reattività di substrati nucleofili con perossidi organici e inorganici si inseriscono in una tematica più vasta coltivata da Edwards, rivolta allo

studio dei fattori che determinano la scala di nucleofilicità nei confronti di diversi centri elettrofili (carbonio, zolfo, fosforo, etc.) [3]. E ciò a seguito dell'osservazione che la basicità del nucleofilo (reazione di protonazione, eq. 7, Fig. 6) è peculiare e riflette solo in parte gli effetti conseguenti all'interazione nello *ST* con centri che presentino una carica positiva intera o solo parziale, come ad esempio nel caso di un atomo di carbonio sp^3 (eq. 8).

In effetti è noto che tutta una serie di nucleofili (ione ioduro I^- , tiourea $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C=S:}$, trifenilfosfina $\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P:}$, ed altri consimili) presentano tutti una reattività ben superiore a quella ascrivibile semplicemente alla loro basicità. Ciò è attribuibile alla loro "polarizzabilità" o alla loro natura "soffice", e il concetto portò quindi allo sviluppo della teoria delle basi/acidi duri/soffici (SHAB) [4]. In effetti, in una reazione di spostamento nucleofilo $\text{S}_{\text{N}}2$, in linea di principio la polarizzabilità può essere un fattore rilevante nello stabilizzare lo *ST*, poiché un nucleofilo relativamente "soffice" (polarizzabile) può avvicinare più strettamente il centro di reazione, evitando in buona misura i termini di repulsione interelettronica (vedi in eq. 8). Tipicamente, un nucleofilo "soffice" dispone di orbitali molecolari o atomici vacanti e facilmente accessibili (e.g., orbitali atomici d o molecolari π).

Come noto, un altro fattore rilevante nel determinare la reattività di un nucleofilo è l'effetto solvente, e quindi la sua maggiore o minore solvatazione. Più alta la basicità, in genere tanto maggiore è la solvatazione in solventi protici; l'energia di desolvatazione contribuisce pertanto a innalzare l'energia richiesta per raggiungere lo stato di transizione.

Edwards, riconoscendo come più di un singolo fattore contribuisce a definire la scala di reattività nucleofila, si pose il problema di definire in termini non empirici la polarizzabilità e mise a punto la rigorosa equazione a due parametri in eq. 9, muovendo dall'osservazione come la nucleofilicità di anioni polarizzabili dipende dal loro potenziale all'elettrodo in processi come $\text{Nu}^- = (1/2)\text{Nu}_2 + \text{e}^-$. Nell'equazione di Edwards, α e β sono costanti che descrivono la sensibilità di ogni particolare sub-



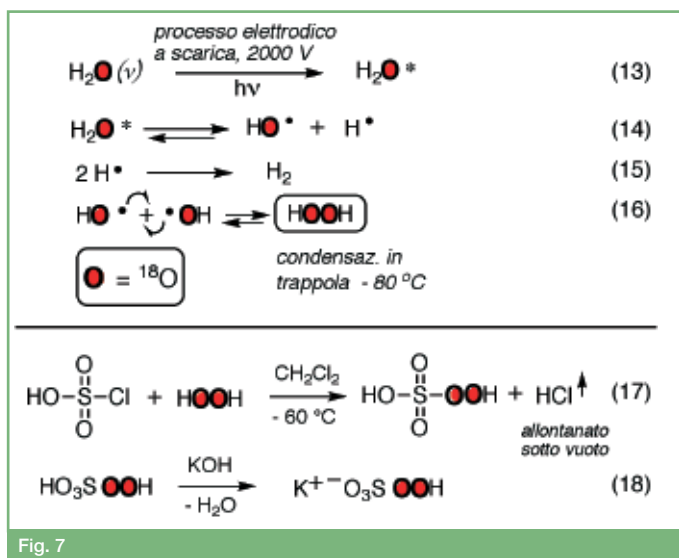


Fig. 7

strato, mentre l'efficacia del nucleofilo è legata alla sua basicità (parametro H_n , eq. 10) e alla sua polarizzabilità, che viene riflessa più rigorosamente dal parametro E_n (eq. 11), legato al potenziale elettrodico E° , (eq. 12).

Edwards sottolineò che un particolare vantaggio nell'impiego della sua equazione risiede nel fatto che i fattori di solvatazione sono già inclusi nel valore di E° (quindi di E_n) in ogni particolare solvente adottato. L'equazione può essere impiegata per correlare dati cinetici e costanti di equilibrio per una varietà di processi, nonché per la predizione accurata della reattività di tutta una serie di substrati elettron-datori.

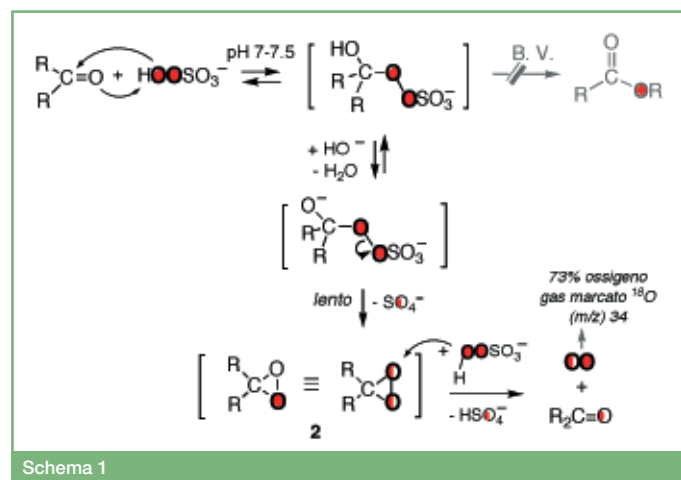
In questo ambito, il nome di Edwards è legato anche all'importante definizione del cosiddetto "effetto alfa", e cioè il fenomeno per cui alcuni particolari nucleofili presentano una reattività esaltata, ben più alta di quanto prevedibile in base a fattori sia di basicità che di polarizzabilità [2a, 4a, 5]. Il termine "effetto alfa" deriva dall'osservazione che tali specie recano, accanto all'atomo centro nucleofilo (posizione α), un atomo che possiede almeno una coppia di

esempio nel caso dell'idroperossianione HOO^- e dell'idrossilamina $\text{H}_2\text{N-OH}$. L'entità dell'effetto "alfa" è in molti casi eclatante; ad esempio, la reattività nucleofila dell'idroperossianione è più elevata (20 volte per spostamento nucleofilo al carbonio sp^3 e per diversi ordini di grandezza nel caso di spostamento a centri elettrofili sp^2 o sp) che non lo ione idrossido HO^- ; e ciò a dispetto del fatto che quest'ultimo sia ben più basico dell'idroperossianione HOO^- (per un fattore $>10^4$)!

L'effetto "alfa" fu razionalizzato da Edwards invocando un parziale rilascio dei termini di repulsione interelettronica (dovuti alla prossimità delle coppie di elettroni non condivise) nel nucleofilo allo stato fondamentale nel passare allo ST [1, 5]. Ciò è stato poi anche razionalizzato in termini di interazione di orbitali di frontiera (FMO) [6].

L'impiego di tecniche di marcatura isotopica nella definizione dei meccanismi di reazione

Memorabili rimangono a tutt'oggi gli studi pionieristici di Edwards sull'impiego della

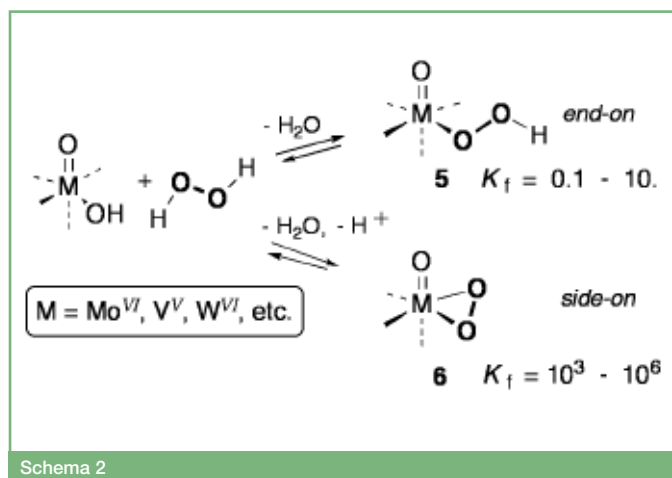
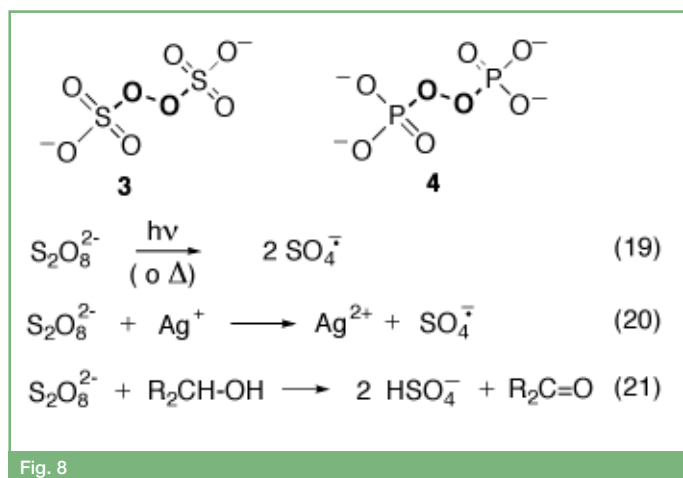


Schema 1

elettroni non condivisa, come ad

tecniche di marcatura isotopica alla definizione dettagliata dei meccanismi di reazione. Nel campo dei composti perossidici ciò ha implicato la doppia marcatura del legame perossidico con ^{18}O . Questo fu reso possibile a seguito della messa a punto da parte del gruppo di Edwards di un metodo originale e pratico per la sintesi dell'acqua ossigenata marcata $\text{H}^{18}\text{O}^{18}\text{OH}$ a partire da acqua marcata H_2^{18}O (come rappresentato schematicamente in Fig. 7, eq. 13-16) [7]. A partire da questo perossido capostipite, dopo opportuna diluizione con acqua ossigenata non marcata $\text{H}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}$, sino a ottenere il grado desiderato di marcatura (normalmente 5- 20%), è possibile sintetizzare varie specie perossidiche marcate [8]. Ciò è illustrato dal caso esemplare della sintesi dell'acido di Caro (potassio perossomonosolfato) marcato, $\text{K}^+\text{OSO}_2^{18}\text{O}^{18}\text{H}$, riassunto nella sequenza di reazioni alle eq. 17 e 18 (Fig. 7).

L'impiego della tecnica di doppia marcatura è illustrato dalla scoperta, dovuta a Edwards, dell'intermediazione di diossirani 2 (i perossidi ciclici a più piccolo anello contenenti carbonio) nella reazione di cariato (perossomonosolfato) con cheto-



ni semplici o complessi, come mostrato allo Schema 1. Infatti, impiegando caraoato doppiamente marcato con ^{18}O (per circa il 10%), e seguendo il fato della marcatura secondo il meccanismo proposto, si può prevedere che il 75% (2/3) della marcatura originariamente presente nel perossido inorganico venga ritenuta nell'ossigeno gas che si evolve. Usando la spettrometria di massa e attraverso l'accurata misurazione dell'abbondanza isotopica, il valore sperimentalmente determinato fu del $73 \pm 2\%$, in ottimo accordo con il meccanismo che prevede l'intermediazione di diossirani [9].

Negli anni Ottanta, la chimica dei diossirani venne sviluppata da Edwards nel quadro di una fattiva collaborazione con un gruppo presso l'Università di Bari.

Muovendo da questi studi pioneristici, e a seguito dell'effettivo isolamento di alcune specie diossiratiche dotate di sufficiente volatilità (attraverso un metodo semplice che ammonta a una distillazione a freddo), la chimica dei diossirani si è venuta poi impetuosamente evolvendo nell'ultima decade [10].

A dispetto di preconcetti infondati [11] e a dimostrazione della grande utilità di que-

sta classe di ossidanti efficienti e selettivi si ergono le numerosissime applicazioni apparse in letteratura [12]. Una recente, che riguarda l'impiego di diossirani chirali alle epossidazioni enantioselettive, è presentata in un articolo che appare in questo stesso numero della rivista.

Reattività di perossidi inorganici e complessi perossometallici

Restano di tutto rilievo gli studi di Edwards sulla reattività e l'impiego di perossidi inorganici come i sali del perossodisofato $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (3, Fig. 8) e perossodifosfato $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ (4) [2, 13], in particolare sulle indagini dettagliate circa la generazione dei corrispondenti radicali ioni attraverso fotolisi (eq. 19) o per reazione con ioni di metalli di transizione. Molte reazioni di ossidazione sono state condotte dal gruppo di Edwards usando potassio perossodisolfato, anche in combinazione con sali di argento Ag^+ (eq. 20) o altri ioni metallici riducenti. Il radicale ione solfato così generato si rivelò un efficace ossidante a trasferimento mono-elettronico nei confronti di una varietà di substrati organici aromatici e alifatici. Nel caso dell'ossi-

dazione di alcoli (eq. 21) [14], le ossidazioni con il radicale anione $\text{SO}_4^{\bullet-}$ si sono rivelate notevolmente più selettive che non le medesime reazioni con idrossil radicale $\text{HO}^{\bullet}$, come generato per radiolisi dell'acqua ossigenata o attraverso la classica reazione di Fenton:



Altrettanto rimarchevole fu il contributo di Edwards agli studi sull'"attivazione" di perossidi semplici ed economici come l'acqua ossigenata (H_2O_2) e il *terz*-butil idroperossido (*t*-BuOOH) in reazioni di ossidazione catalizzate da ioni di metalli di transizione, mediante formazione di complessi perossometallici di tipo "end-on" 5 e "side-on" 6 (Schema 2) [2, 14]. Accanto ad accurati studi sulla velocità di queste reazioni e determinazione dettagliata della legge cinetica, egli ha mostrato che è possibile evincere la natura del complesso perossometallico (l'intermedio cataliticamente attivo) per mezzo della misura delle costanti di formazione K_f in soluzione. Infatti la formazione di perossocomplessi di tipo "side-on" 5 è caratterizzata da valori della costante K_f generalmente più elevati (spesso di alcuni ordini di grandezza) dei valori misurati per i complessi

“end-on” 6 [2, 14].

In quest'area, in collaborazione con un gruppo presso l'Università di Padova, Edwards svolse studi fondamentali sulla sintesi e reattività di complessi perossometallici d^0 del vanadio (V), molibdeno (VI), e titanio (IV) [2]. Fu dimostrato che tali intermedi sono caratterizzati da un'elevata reattività e selettività, in grado di trasferire ossigeno a diverse classi di substrati organici. Una delle trasformazioni più significative consiste nell'idrossilazione diretta di benzene a fenolo catalizzata da complessi perossidici di vanadio, che permette di utilizzare H_2O_2 come ossidante primario [15]. Circa il contributo di Edwards in questa tematica, si riferisce da altri autori in maggior dettaglio in questa rivista.

Formazione e reattività dell'acido perossinitroso. L'ultima frontiera.

La principale tematica affrontata da Edwards negli ultimi anni di attività ha riguardato la chimica dell'acido perossinitroso 7 e dei suoi sali, come 7' (Fig. 9) [16]. Il peracido (7) è caratterizzato dal presentare una delle più lunghe distanze di legame O-O (1,44 Å) registrate per i composti perossidici, come anche la più bassa energia di legame per tale classe di composti, i.e. $\Delta H_D(OO) = 19 \text{ kcal mol}^{-1}$ [17].

Antecedentemente agli ultimi tre lustri, la chimica di queste specie ha ricevuto relativamente poca attenzione, sebbene i perossinitriti si siano rivelati alla base di molti processi osservati in test condotti dalle sonde

spaziali. Questi esperimenti indicano che sul pianeta Marte gli ossidi di azoto generati per irradiazione UV nell'atmosfera reagiscono con materiali al suolo producendo nitrati, che a loro volta ancora fotochimicamente generano sali dell'acido nitroso e perossinitriti (eq. 22) [16].

Anche sul nostro pianeta esiste la possibilità che minuti cristalli di acido nitrico triidrato ($HNO_3 \cdot 3H_2O$), presenti nella stratosfera antartica, contengano quantità apprezzabili del potente ossidante acido perossinitroso, formatosi a seguito di radiazione UV e quindi in grado di svolgere un ruolo significativo nel processo di deplezione di ozono, come anche in altre dinamiche che coinvolgono sistemi bio-geochimici terrestri.

Ma la chimica dei perossinitriti è rilevante non soltanto per quanto sopra accennato. Infatti esistono indicazioni stringenti che perossinitriti vengono a formarsi nei vasi sanguigni per interazione degli ossidi nitrici con ione superossido (eq. 23). La reazione non solo porta a depauperare l'ossido di azoto, che funge *in vivo* da vasodilatatore, ma conduce anche alla formazione di acido perossinitroso, un intermedio pernicioso poiché funziona da precursore del tossico idrossil radicale (eq. 24). In effetti l'acido perossinitroso è uno dei pochissimi peracidi a essere prodotto *in vivo*, ed è stato stimato possedere un tempo di mezza-vita $t_{1/2}$ di meno di 1 secondo a 37 °C [17].

Data la facile decomposizione dei perossinitriti in soluzione, merito non da poco di Edwards fu la messa a punto di un metodo per la sintesi di un sale stabile dell'acido perossinitroso, i.e. $K^+ \cdot OONO$, per irradia-

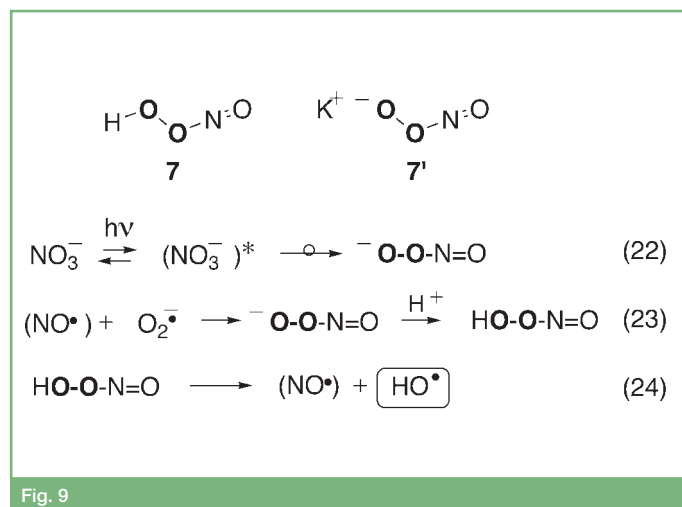


Fig. 9

John O. Edwards

Half Century of Peroxidic Chemistry

A brief summary is presented concerning the figure and the scientific activity of prof. John O. Edwards, an honorary lifetime Member of the Italian Chemical Society, who recently passed away.

His many contributions to the knowledge in the area of peroxide chemistry, and particularly in the area of peroxide reaction mechanism is briefly summarized. Examples are drawn from his many studies on electrophilic O-transfer from peroxides to nucleophilic substrates, on the generation of radical species, on catalysis by transition metal complexes, and on the definition of the reactivity of peroxonitrous acid (an ubiquitous peroxide species).

ABSTRACT

zione UV a 254 nm di campioni di nitrato KNO_3 allo stato solido [16]. Questa semplice procedura, che permette di disporre di quantità apprezzabili del suddetto perossosale, ha innescato poi studi dettagliati circa le caratteristiche spettroscopiche e sulla reattività di queste specie elusive. Infatti, mentre campioni di perossosonitrato sono stabili in "stock" allo stato solido, quando portati in soluzione a $\text{pH} < 7$, producono l'instabile acido perossosonitroso. Come si è visto, quest'ultimo si decompone rapidamente dando luogo a idrossil radicale accanto al poco reattivo radicale $\text{NO}^\bullet$.

Quindi il metodo costituisce una preziosa alternativa alle tecniche disponibili per la generazione di idrossil radicali in soluzione, i.e. γ -radiolisi, fotolisi UV, reazioni tipo Fenton, che presentano problemi riguardo l'esatta definizione della reattività del radi-

cale $\text{HO}^\bullet$ [2b]. La disponibilità del perossosonitrato ha reso quindi possibile la facile generazione dell'idrossil radicale a partire da un sale sodico stabile e di facile accesso. Per queste caratteristiche, Edwards ha tenuto a battesimo il potassio perossosonitrato come "l'idrossil radicale in bottiglia" ("the hydroxyl radical in the bottle").

Si aprì quindi la strada a numerose applicazioni. Ad esempio, alla Brown University si dimostrò che il perossosonitrato, disciolto in soluzione acquosa contenente sieroalbumina, provoca la scissione della proteina e contemporanea ossidazione alle catene laterali degli amminoacidi frammentati, come avviene anche impiegando irradiazione con raggi γ [2b, 18]. In tal modo si iniziò un'importante fase delle ricerche, che riguarda la definizione del ruolo che riveste la formazione dell'acido perossosonitroso in

processi biochimici, ciò che include le modalità di interazione dell'idrossil radicale con proteine e acidi nucleici [18].

Conclusioni

In un articolo di questa ridotta ampiezza, non è ovviamente possibile presentare - se non per alcuni capisaldi che riflettono la personale scelta degli autori - la molteplice e fruttuosa attività scientifica del prof. Edwards.

Egli ha tracciato un solco profondo di cui hanno beneficiato numerosi allievi, incluso molti scienziati italiani che operano tutt'ora in diverse Università.

Per costoro e per tutti i colleghi che hanno avuto il pregio di incontrarlo, l'acume scientifico e la cultura del prof. Edwards, non disgiunti dalle sue profonde qualità umane, ne fanno un amico e una figura davvero indimenticabile.

Bibliografia

- [1] a) J.O. Edwards, *Inorganic Reaction Mechanisms*, Benjamin, New York, 1964; b) *ibid.*, translation by S. Kawaguchi, Kagakudojin, Tokio (Japan), 1965.
- [2] a) R. Curci, J.O. Edwards, in *Catalytic Oxidations with H_2O_2 as Oxidant*, G. Strukul (Ed.), Kluwer, Dordrecht (NL), 1992, Chapter 3, pp. 45-95; b) J.O. Edwards, R. Curci, *ibid.*, Chapter 4, pp. 97-151. Si veda l'ampia bibliografia citata in queste rassegne.
- [3] J.O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1819; J.O. Edwards, *ibid.*, 1954, **76**, 1540 e riferimenti ivi citati.
- [4] a) J.O. Edwards, R.G. Pearson, *J. Chem. Soc., Abstracts*, 1962, **84**, 16; b) R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1827; c) T.-L. Ho, *Chem. Rev.*, 1975, **75**, 1.
- [5] a) N.J. Fina, J.O. Edwards, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1973, **5**, 1; b) R. Curci, F. Di Furia, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1975, **7**, 341.
- [6] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York, 1976.
- [7] R.E. Ball, J.O. Edwards, P. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, **28**, 2458.
- [8] Si veda, ad esempio: R.E. Ball *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2331.
- [9] J.O. Edwards *et al.*, *Photochem. Photobiol.*, 1979, **30**, 63.
- [10] Per una rassegna recente, si veda: R. Curci, L. D'Accolti, C. Fusco, *Acc. Chem. Res.*, 2006, **39**, 1, V. anche i riferimenti ivi citati di precedenti rassegne.
- [11] F. Minisci, F. Fontana, *Chimica e Industria*, 1998, **80**, 1309.
- [12] W. Adam *et al.*, in *Organic Peroxides*, W. Ando (Ed.), Wiley, New York, 1992, Chapter 4, pp. 195-219 e riferimenti citati.
- [13] a) G. Levey, G. Bida, J.O. Edwards, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1981, **13**, 497; b) G. Bida, R. Curci, J.O. Edwards, *ibid.*, 1973, **5**, 859.
- [14] F. Di Furia *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1982, **14**, 219.
- [15] M. Bonchio *et al.*, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1631.
- [16] J.O. Edwards, R.C. Plumb, *Progr. Inorg. Chem.*, 1994, **41**, 599; b) R.C. Plumb, J.O. Edwards, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 3245.
- [17] a) W.H. Koppenol *et al.*, *Chem. Res. Toxicol.*, 1992, **5**, 834; b) C.M. Estevez *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 8629 e riferimenti citati.
- [18] P.A. King *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5430.