

L'odore del ferro

Per centinaia di anni si è stati perplessi circa l'odore "metallico" associato nel maneggiare gli oggetti di ferro e pure dall'odore simile a quello dell'aglio quando un campione di ferro, ricco in carbone e fosforo, viene trattato con un acido.

Si è ora identificata la causa di questi odori ed è risultato che l'odore è dovuto all'1-otten-3-one. L'odore del ferro a contatto con la pelle umana è un tipico odore del corpo umano. L'odore di aglio era stato attribuito precedentemente a fosfina, PH_3 . La fosfina tal quale è praticamente inodore e si è ora constatato che si tratta di metil e dimetilfosfina.

D. Glindemann *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7006.

Liquidi ionici

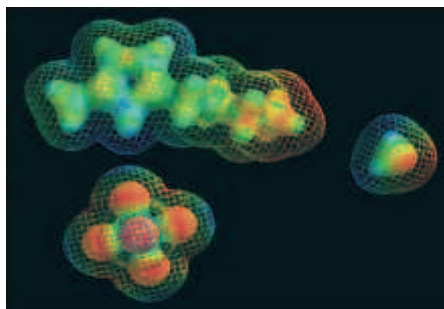
Dieci anni orsono la ricerca sui liquidi ionici era poco nota. Pochi chimici erano a conoscenza di questi sali a basso punto di fusione, che hanno una pressione trascurabile, e solo pochi articoli su review li menzionavano. Da allora questo campo è cresciuto esponenzialmente. Tra il 1986 e il 1996 si pubblicavano circa 25 articoli all'anno, mentre nel solo 2006 se ne pubblicarono ben 1.000!

Definiti come sali con punti di fusione sotto i 100 °C, essi consistono di un catione organico contenente azoto e un anione inorganico. I sali che sono liquidi a temperatura ambiente sono noti come liquidi ionici. Essi si sono ora sviluppati e vengono studiati per l'applicazione in numerose e talvolta sorprendenti aree della scienza e della tecnologia, come la chimica dei nucleosidi biosensori o la lubrificazione o la propulsione delle astronavi.

La chimica dei nucleosidi si conduce in DMF e DMSO, perché questi solventi sono quelli in cui i nucleosidi sono più solubili. Però sono tossici e hanno altri inconvenienti: reagiscono con diversi reagenti, come il cloruro di benzoile, e richiedono tediose cromatografie per separarli dal nucleoside che è stato pure benzoilato. Ma i nucleosidi spesso sono più solubili nei liquidi ionici che in DMF e DMSO.

I liquidi ionici possono agire in modo positivo o negativo sulle reazioni chimiche. Per esempio alcuni liquidi ionici aumentano l'attività e la stabilità del catalizzatore a base di palladio nella reazione di Suzuki tra i composti e gli organoboroalogenuri organici. Questa reazione, che

porta alla formazione di un legame C-C, si usa nell'industria farmaceutica per preparare ingredienti attivi che tendono ad avere viscosità paragonabili a quelle dei solventi molecolari usuali. L'alta viscosità rallenta il trasferimento di calore e di massa nei processi chimici e perciò rallenta le velocità di reazione.



Nello stesso articolo si riporta che qualcuno di questi sistemi bifasici è immiscibile con l'acqua e con gli alcani.

Sono anche stati preparati sali complessi che emettono luce. Alcuni di questi sali sono liquidi a temperatura ambiente e tutti hanno punti di fusione inferiori a 250 °C. Il materiale è per lo più formato da complessi di cationi imidazolio, pirazolio e anioni alogenuro. Un esempio è un liquido ionico che consiste di cloruro di 1-etil-3-imidazolio.

Sono anche stati sintetizzati e caratterizzati liquidi ionici energetici basati su sali, compresi i nuovi sali quaternari di imidazolonio, triazolio e piridinio sostituiti con pentafluorofenile, contenenti anioni fortemente ossidanti, come la dinitroammide. Questi nuovi sali possiedono buone proprietà fisiche, una densità elevata, buona stabilità termica ed idrolitica e hanno punto di fusione sotto i 100 °C, sono perciò per definizione liquidi ionici.

Si stanno anche sviluppando liquidi ionici da impiegare come lubrificanti per alte temperature, che potranno essere usati nei motori degli aerei, che siano quindi in grado di funzionare a 300 °C per centinaia di ore. Una serie di questi si decompone tra i 350 e i 400 °C. Questi dicazioni consistono in cationi imidazolio o triazolio legati da glicol polietilenico e funzionalizzati con sostituenti alchilici o polifluoro alchilici.

I liquidi ionici con gruppi fluoroalchilici hanno migliori proprietà e temperature di decomposizione minori dei loro analoghi alchilici. Infine i liquidi ionici sono fluidi adatti per studiare le inclusioni di gemme e minerali.

Si stanno sviluppando liquidi ionici non tossici con indice di rifrazione superiore a 1,5 che possano rimpiazzare quelli tossici tradizionalmente usati in mineralogia. Sono stati preparati liquidi ionici con indice di rifrazione sopra 1,4, basati sul catione 3-metil-imidazolio. Il più alto indice di rifrazione raggiunto è di 2,08 per il liquido ionico formato da 1-etil-metil-imidazolio e l'anione I_3^- e si sta ora cercando di raggiungere 2,42, l'indice di rifrazione del diamante.

Le proprietà fisiche e chimiche dei liquidi ionici sono fortemente influenzate dalle impurità, tanto che per esempio l'1% di NaCl può aumentare la viscosità del 30%. La determinazione di impurezze è perciò importante, quando lo sia richiesto.

Sono stati preparati, e sono descritti nella letteratura, 1.500 liquidi ionici e 500 ne vengono prodotti commercialmente.

M. Freemantel, *Chem. Eng. News*, 1° gennaio 2007, 23.

Catalizzatori di polimerizzazione con poco rame

La polimerizzazione radicalica di trasferimento atomico (ATRP), un tipo di polimerizzazione controllata, è di importanza centrale nella chimica dei polimeri. Ciò perché è facile da portare a termine e può essere usata per produrre polimeri di struttura prevedibile. Un gran-

de svantaggio dell'ATRP è che richiede un'alta concentrazione di catalizzatori di un metallo di transizione, specialmente cloruro di rame, che finisce per entrare nel prodotto finale. Questi contaminanti di rame devono essere allontanati dal polimero perché esso sia commercialmente utile e la separazione è difficile e costosa.

L'ATRP è stato usato commercialmente negli Stati Uniti, in Europa e in Giappone, ma il dover eliminare il rame dai polimeri da essi prodotto ne ha limitato l'uso.

Nell'ATRP un catalizzatore a base di Cu(I) è continuamente ossidato a Cu(II) e si deve usare una forte quantità del catalizzatore di Cu(I) per evitare che esso venga a mancare durante la reazione.

Si è trovato ora che l'aggiunta di agenti riducenti non tossici permette di portare la concentrazione del rame a 10-50 ppm da 0,1 M, precedentemente usata. Ciò è specialmente utile per produrre polimeri per uso medico.

K. Matyjaszewsky *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 4418.

Olio di citronella

L'olio di citronella è uno dei più importanti oli essenziali e si ottiene da diverse specie di piante delle zone tropicali dell'Asia sudorientale, Sud America e Caraibi. È contenuto anche nella buccia di limoni e arance.

È largamente usato nei saponi, nei profumi e per profumare i cibi.

L'olio di citronella è un monoterpene C_{10} , viene prodotto anche da alcuni artropodi,

insetti, ragni e crostacei e contiene un'unità $-C=C(CH_3)_2$ da un lato e vari composti organici funzionali dall'altro lato.

I terpeni nelle piante attraggono gli insetti impollinatori, mentre allontanano quelli distruttivi e gli erbivori e proteggono da batteri e funghi dannosi.

L'olio di citronella è una miscela di più di una dozzina di monoterpene, essendo l'altro gruppo del terpene quello aldeidico o alcoolico. I due più importanti sono il geraniale e il nerale, noti, rispettivamente, come *trans* e *cis* citrale. Gli alcoli sono il geraniolo e il citronellolo, analoghi alle aldeidi. Sono repellenti per gli insetti, ma non li uccidono. Le candele a base di olio di citronella si usano molto negli Stati Uniti, specialmente dopo la comparsa delle zanzare "tigre".

S. Ritter, *Chem. Eng. News*, 30 ottobre 2006, 42.

Vita su Marte?

Nel marzo di trent'anni fa due missioni Viking sbarcarono su Marte per cercare la presenza di composti organici nel suolo. L'analisi venne eseguita scaldando campioni di suolo, per vaporizzare le

eventuali molecole piccole onde separare le specie risultanti per cromatografia. Non furono però scoperte molecole organiche e ciò fece escludere la presenza della vita su Marte.

Ora è stato dimostrato che il metodo usato potrebbe non essere stato adatto per alcune specie di molecole organiche.

Si tentarono altri metodi analitici, dai quali risultò che potevano essere legate molecole organiche prevalentemente nell'ordine di 10-90 mg di carbone per grammo di suolo.

La questione della vita su Marte è perciò ancora aperta.

R. Navarro-Gonzales, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2006, **103**(44), 16089.

Proteine sintetiche simili a quelle naturali

Molecole non proteiche che agiscono in modo simile a quelle proteiche sono state per lungo tempo ricercate in considerazione del loro uso potenziale per applicazioni biomediche, compreso il disegno di prodotti terapeutici simili alle proteine che non siano degradati dagli

enzimi e che possano pertanto essere somministrati per via orale.

Ora all'Università di Yale sono state create tali strutture proteino-simili, che manifestano alcune proprietà delle vere proteine, compresa una stabilità eccezionale.

Una di tali strutture è stata ottenuta sintetizzando l'oligomero 12- β -amminoacido, un residuo più lungo degli α -amminoacidi naturali.

L'oligomero forma un'elica con tre facce,

struttura che non si ritrova negli amminoacidi naturali. Le eliche furono disegnate in modo da mostrare le catene idrofobe su una faccia e le catene idrofile sulle altre due, analogamente a quanto fanno le proteine naturali. Si trovò che le eliche si assestavano in un insieme ottamero.

La possibilità di creare questo peptide foldamero ripiegato simile a quello proteico è stato studiato da parecchi gruppi di scienziati, che per la maggior parte hanno ottenuto eliche, mentre quello ottenuto ora è un assemblamento di eliche. Le estese interazioni complementari aiutano ad adottare la sua struttura discreta di ordine superiore, mentre i β -peptidi foldamero tendono ad aggregarsi.

Questa nuova struttura è la prima ad essere stata caratterizzata cristallograficamente. L'assemblamento del β -peptide è un passo importante nella meta, a lungo termine, di creare molecole non naturali con la struttura, le funzioni e la complessità delle proteine.

È ormai sicuro che ci saranno presto β -peptidi simili alle proteine che saranno stabili nell'ambiente naturale ricco di pepsidasi.

A. Shepartz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 1532.

