



HIGHLIGHTS TECNOLOGIE INNOVATIVE

a cura di Pierfausto Seneci - Dipartimento di Chimica organica - Università di Milano

Quelli fra voi che seguono questa Rubrica da tempo, avranno sicuramente notato il mio interesse per i prodotti naturali. Nel corso degli anni ve ne ho parlato un po' in tutte le salse: riferiti a studi di "chemical genomics", a nuovi metodi di estrazione e lavorazione, alla sintesi di librerie combinatoriali ad essi ispirate. Oggi, per non smentirmi, ne vorrei riparlare, ma in maniera diversa ed un po' più ampia: per la precisione vorrei commentare come spesso organismi naturali (mono- o pluricellulari) abbiano fornito l'ispirazione ai ricercatori per identificare e/o per costruire nuovi materiali per le più svariate applicazioni industriali. A questo proposito, vi descriverò brevemente tre lavori recentemente apparsi in letteratura.

Partiamo dalle cozze. Chi non ha mai osservato gruppi (mi scuso, forse esiste un termine più tecnico, che non conosco) di mitili attaccati fortemente a una qualsiasi superficie? Osservazioni più scientifiche hanno anche verificato la loro efficienza nell'aderire (da cui uno dei due luoghi comuni popolari sulle cozze...), e la loro non-specificità nell'attaccarsi anche a materiali ritenuti anti-adesivi come il politetrafluoroetilene (PTFE); a livello molecolare, è stata rilevata l'abbondanza non comune di L-DOPA (**1**, Fig. 1) e lisina (**2**, Fig. 1) nella proteina Mefp-5, reperita in abbondanza nel "piede" della cozza. Dei ricercatori della NorthWestern University (*Science*, 2007, **318**, 426) hanno avuto l'idea di selezionare una "chimera" strutturale che contenga le parti importanti di **1** e **2**, e cioè un sistema catecolico e delle ammine basiche, e l'hanno trovata nella dopamina (**3**, Fig. 1).

Gli stessi ricercatori hanno "ricreato" l'ambiente naturale marino dei mitili (pH 8,5, soluzione acquosa tamponata con 10 mM Tris), hanno aggiunto dopamina (2 mg per mL) e vi hanno immerso vari tipi di materiali, ivi inclusi metalli, ossidi metallici, semiconduttori, ceramiche e polimeri sintetici. In ognuno dei casi, l'immersione ha portato alla deposizione di uno strato sottile di rivestimento, che raggiunge i 50 nm di spessore dopo 24 ore; questo strato risulta essere lo stesso in presenza di qualsiasi supporto usato, e la sua formazione è quindi indipendente dal materiale stesso. Il rivestimento è chiaramente un polimero, basato sulla dopamina, e (pur non avendone ancora determinato né la struttura, né il meccanismo di formazione) gli autori ritengono che si passi attraverso l'ossidazione del catecolo a chinone ed una polimerizzazione seguente simile a quanto avviene in

natura con la melanina. Questo strato sottile, poi, sfrutta la reattività chimica del polimero a base di dopamina per poter essere ulteriormente funzionalizzato: sono riportati esempi di rivestimento uniforme con metalli, dovuti alla capacità complessate del catecolo; reazioni con tioli ed ammine in ambiente ossidante sui chinoni derivati dal catecolo; e pure reazioni con agenti biologici che rendono le superfici rivestite utilizzabili per applicazioni farmaceutiche. Ecco quindi un materiale aderente, resistente, versatile e funzionalizzabile di semplice preparazione.

Passiamo ora alle seppie, sempre però restando in zona L-DOPA. Molti sapranno che le seppie sono temibili predatori che possiedono un "becco" terminante con un rostro robusto, con il quale sono in grado di perforare la superficie esterna di vari pesci, paralizzandoli attraverso una lesione del loro midollo. Il rostro si trova "inserito" sopra del tessuto molto meno robusto, e la "transizione" fra aree a minore e maggiore robustezza (essenziale per evitare frizioni e tensioni che portino a lesioni nella seppia) avviene attraverso veri e propri gradienti di composizione chimica; la durezza specifica varia di più di 100 volte fra la base molle e deformabile del "becco" e l'apice duro e rigido del rostro vero e proprio. La base molle e deformabile è composta per circa il 25% da chitina, un polimero a base di glucosamina (**4**, Fig. 2), che costituisce l'impalcatura che dà la forma al becco; per il 5% da una componente proteica, che vedremo fra poco; e per circa il 70% da acqua. Particolare importante: questa parte del becco è quasi incolore.

Il rostro, invece, contiene gli stessi tre componenti (chitina <15%, proteina 60% e acqua <15%); in più, vi è un pigmento nero polimerico, pari a quasi il 20% in peso, che dà la tipica colorazione al rostro e che, da analisi accurate, risulta essere derivato dalla componente proteica (di per sé stessa ricca in L-DOPA). Analisi di frammentazione del pigmento caratterizzano come prodotto di idrolisi "dolce" (2 ore) il dipeptide (L)-His-DOPA (**5**, Fig. 2), mentre un'idrolisi prolungata (24 ore) produce un dipeptide analogo cross-linkato (**6**, Fig. 2) che in condizioni pseudo-fisiologiche tende a riaggregare, formando pigmenti neri simili a quelli contenuti nel rostro. Qual è il meccanismo per cui questi componenti, miscelandosi in varie proporzioni e a vari gradi di idratazione, producono un organo così flessibile (nella base del becco, senza pigmentazione: sicuramente quindi il pigmento polimerico contribuisce all'irrigidimento) e letale? Tutto ciò non è ancora chiaro, ma lavori di questo tipo aiutano, a mio avviso, ad estrarre indicazioni importanti da materiali e strutture che esistono in natura sotto i nostri occhi.

Per finire, e per non abusare troppo dello spazio a me concesso, un rapido esempio attinente al settore bioenergetico (di cui mi piacerebbe in futuro parlare più in dettaglio). Il lavoro riguarda l'uso di batteri capaci di produrre energia elettrica "verde" attraverso la creazione di cosiddette MFC (microbial fuel cells), e più in particolare l'elucidazione dei meccanismi di interazione cellula batterica-microelettrodo nell'esempio del *Geobacter sulfurreducens* (J.P. Busalmen *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4874); se vi interessano settori quali l'energia pulita ed i nanobiomateriali ve ne consiglio la lettura.

