

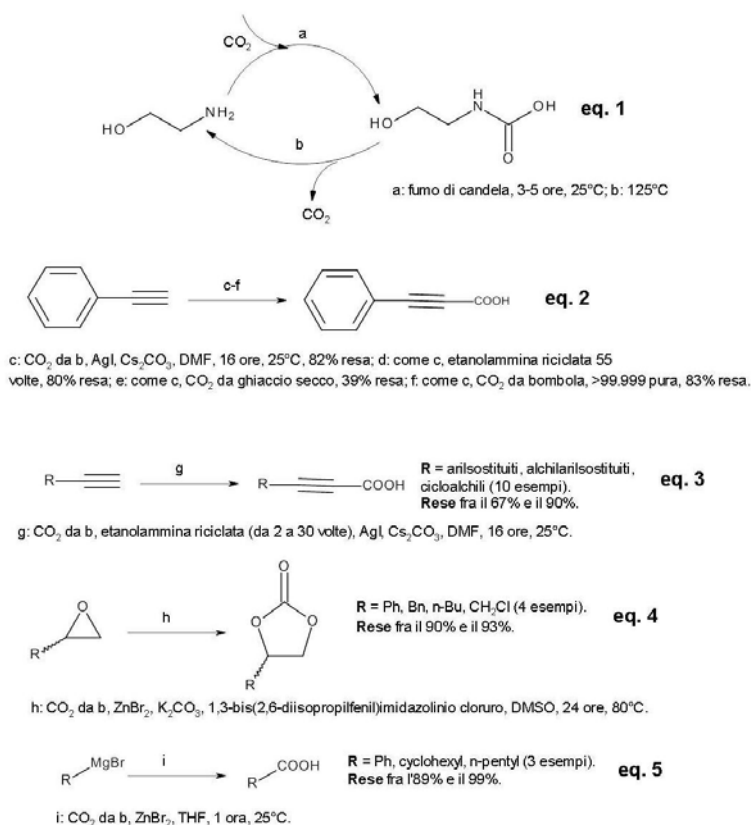
a cura di Pierfausto Seneci

Dipartimento di Chimica organica - Università di Milano

pierfausto.seneci@unimi.it

Un problema del nostro pianeta è la gestione dell'anidride carbonica nell'atmosfera, che rappresenta una minaccia - effetto serra -, ma anche una fonte di carbonio che attende di essere sfruttata con processi sostenibili ed efficaci. Prima di entrare nel merito, vi segnalo uno studio sulle "responsabilità" dei Paesi nella generazione di CO₂ e nel suo riassorbimento attraverso aree boschive (G.P. Peters *et al.*, *Climatic Change*, 2009, **97**, 379) e una review (G.A. Olah *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 12881) dal titolo "Ciclo del carbonio chimico-antropogenico per un futuro sostenibile", che tratta della cattura di CO₂ dall'atmosfera, del suo riciclo/trasformazione attraverso reazioni chimiche e degli aspetti logistico-economici ad esso associati.

Si consideri l'estrazione e la concentrazione della CO₂ dall'atmosfera, il suo assorbimento in materiali stabili (solidi o liquidi) ed il suo rilascio/riutilizzo efficiente per scopi sintetici. Si dovrebbe poter utilizzare la CO₂ "grezza" prodotta in vicinanza dei molti impianti industriali che ne producono attraverso combustione dei combustibili fossili, riducendo così il contenuto di CO₂ nell'atmosfera, e utilizzando la CO₂ come fonte di carbonio in reazioni chimiche di rilevanza industriale: il tutto con un processo economicamente sostenibile. Su scala di laboratorio, si è recentemente dimostrato questo concetto (S.H. Kim *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 771). La CO₂ ottenuta per combustione di una candela è convogliata in una soluzione di etanolamina, formando un carbammato a temperatura e pressione ambiente che può poi essere decomposto termicamente rilasciando CO₂ nel processo riassunto nello Schema 1 (eq. 1). La CO₂ è poi trasferita in alcune miscele di reazione, a dare una varietà di prodotti chimici rappresentati nello Schema 1.



Schema 1

L'assorbimento ed il rilascio della CO₂ costituiscono anche un processo di purificazione, così che la reazione modello di carbonilazione del fenilacetilene (eq. 2, Schema 1) avviene con rese quasi identiche impiegando come fonte di CO₂ la candela di cui sopra, o una bombola di CO₂ extra-pura. Al contrario, usando ghiaccio secco come fonte di CO₂ la resa cala molto, probabilmente a causa dell'effetto dell'umidità e dell'aria introdotte nella reazione insieme alla CO₂. Altrettanto importante l'efficienza dell'etanolamina nel catturare e rilasciare CO₂: perfino dopo 55 cicli di assorbimento (3 ore di gorgogliamento del fumo di candela a temperatura ambiente) e rilascio (riscaldamento a 125 °C e gorgogliamento della CO₂ rilasciata nelle miscele di reazione) l'acido 3-fenilpropinoico è ottenuto con rese pressoché identiche. Si notino poi le buone rese ottenute impiegando vari altri alchini (eq. 3), la conversione di epossidi a carbonati ciclici (eq. 4), e di reattivi magnesiaci ad acidi carbossilici (eq. 5, Schema 1). Quest'ultima reazione, sensibile ad umidità e alla presenza di ossigeno, procede ottimamente e dimostra l'affidabilità della metodica - da valutarne la possibilità di uno *scale-up* a livello industriale.

Un secondo articolo (L. Du *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 804) mi ha colpito per vari motivi. Chi mi segue da tempo, sa che sono un assertore dell'utilità ed originalità dei prodotti naturali nella ricerca farmaceutica. In questo articolo si parla dell'identificazione e della caratterizzazione biologica della *maximiscin* (Fig. 1), il cui nome deriva dalla combinazione delle parole latine *maximopere* (grandemente) e *miscellus* (mescolato). Questo composto, chiamato anche (P/M)-1, è assemblato per azione combinata di polichetide sintetasi (PKS), peptide sintetasi non ribosomiale (NRPS) e della via metabolica conducente all'acido scicchimico; contiene una sequenza di atomi non comune C(=O)-N-O-C a ponte fra l'acido scicchimico ed il piridone; è isolato come miscela atropisomerica per la rotazione intorno al legame N-O (Fig. 1); ha una notevole attività antitumorale sul pannello di linee cellulari selezionate dal National Cancer Institute (NCI); è in grado di bypassare l'effetto di resistenza indotta da parte della P-glicoproteina; ed ha ottima efficacia in vivo in un modello di melanoma (UACC-62).

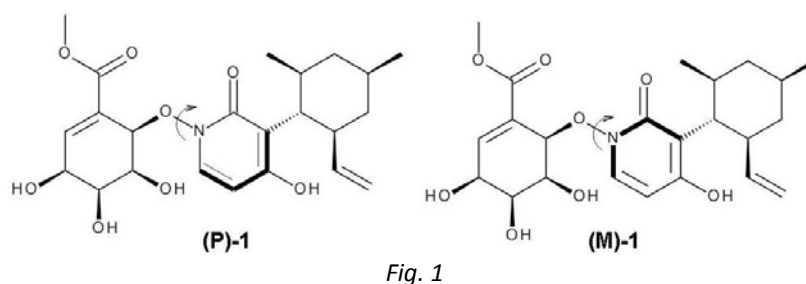


Fig. 1

Il motivo principale per cui ho scelto quest'articolo, però, è la nostalgia. La *maximiscin* ed altri prodotti naturali sono stati isolati da campioni di terreno forniti da un programma di *crowdsourcing*: semplicemente, campioni prelevati da persone in giro per il mondo, e forniti ai ricercatori per la loro caratterizzazione. Perché nostalgia? In un lontano passato, nella mai troppo compianta Lepetit che mi dava da lavorare, era comune per noi ricercatori andare in vacanza con paletta e sacchettino, per raccogliere terra od altri campioni "esotici" da riportare in azienda per la loro caratterizzazione. Eravamo antesignani e non lo sapevamo! Se poi volete saperne di più sul *crowdsourcing* nella classificazione di nuove galassie, o sull'analisi di pattern ricorrenti metereologici, consultate la bibliografia fornita dagli autori.