



### Preparato il nitrato di sodio

Mentre il nitrato di litio  $\text{Li}_3\text{N}$  si forma spontaneamente da litio metallico e azoto anche a temperatura ambiente, nessun altro nitrato del tipo era sinora noto. Il nitrato di sodio  $\text{Na}_3\text{N}$  è stato ora preparato generando separatamente un raggio di atomi di sodio e uno di azoto e codepositando gli atomi in azoto liquido. L' $\text{Na}_3\text{N}$  amorfo, che così si ottiene, cristallizza, quando lo si porta a temperatura ambiente ed è stabile sino a 87 °C. La struttura del nitrato, determinato su polvere ai raggi X, è risultata quella che si indica come *anti*- $\text{ReO}_3$ , in cui ottaedri sono connessi a ottaedri adiacenti a formare un reticolo tridimensionale nel quale 6 Na sono ai vertici e 1 N al centro di ogni ottaedro.

D. Fischer *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1755.

### Ossidazione selettiva del glicerolo ad acido glicerico

Il glicerolo è una materia prima di basso costo, i cui prodotti di ossidazione potrebbero essere industrialmente rilevanti. Tuttavia non è facile ottenere questi prodotti con una selettività elevata. Così il diidrossiacetone e la gliceraldeide si ottengono, con catalizzatori diversi, con selettività del 70-80%, ma solo operando a basse conversioni.

Si è ora trovato che il catalizzatore costituito da carbonio contenente l'1% di oro metallico, provoca a 60 °C l'ossidazione del glicerolo ad acido glicerico con ossigeno a 3-6 bar in soluzione alcalina, con selettività fino al 100% e conversione del 60-90%.

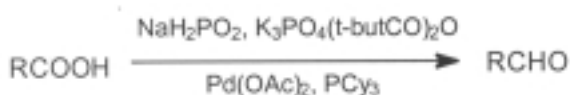
Questo catalizzatore si prepara trattando con formaldeide una sospensione di grafite o di carbone attivo in una soluzione diluita di acido cloroaurico all'ebollizione.

S. Carrettin *et al.*, *Chem. Commun.*, 2002, 696.

### Riduzione degli acidi carbossilici ad aldeidi con ipofosfito

La preparazione delle aldeidi dai corrispondenti acidi si compie generalmente con idruri di litio, alluminio o sodio, che richiedono cautele particolari e rigorosa esclusione di aria e umidità.

È stato ora scoperto che questa trasformazione può essere fatta usando come riducente dell'acido una soluzione di ipofosfito di sodio, resa basica con fosfato tripotassico:



in presenza di anidride pivalica, acetato di palladio e tri(cicloesil)-fosfina in THF.

Così per esempio per la riduzione a benzaldeide di 1 mole di acido benzoico, si usano 1,5 moli di ipofosfito, 0,3 moli di  $\text{Pd(OAc)}_2$ , 0,7 moli di  $\text{PCy}_3$ , 1 eq. di  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , 2,5 eq. di anidride pivalica (*t*-ButCO)O e 6 eq. di  $\text{H}_2\text{O}$ . Dopo 16 h a 60 °C si isola il 60% di prodotto.

L.J. Goossen *et al.*, *Chem. Commun.*, 2002, 830.

La redazione de *La Chimica e l'Industria* rivolge i migliori auguri per il suo novantesimo compleanno al suo più assiduo e fedele collaboratore.



Il prof. Malatesta con le prof. Angoletta (sin.) e Freni (destra)

### Nitrazione degli aromatici in solvente perfluorurato

Nei processi industriali di nitrazione si usa una miscela di acido nitrico concentrato o fumante ed acido solforico concentrato e ciò comporta l'uso di un eccesso di acido.

Nella ricerca di un'alternativa a questo processo si è scoperto nel 1997 che i triflati dei lantanoidi  $\text{Ln(OTf)}_3$  catalizzano la nitrazione di un notevole numero di composti aromatici semplici, usando quantità stechiometriche di acido nitrico al 69%.

Si ottiene come sottoprodotto solo acqua e il catalizzatore può essere riciclato per semplice evaporazione. La nitrazione avviene però in 1,2-dicloroetano e il recupero del catalizzatore dalla soluzione acquosa non è economico.

Si propone ora di usare come catalizzatore gli stessi metalli La, Yb, Sc legati ad un anione perfluorurato  $[\text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]^-$ , operando la nitrazione in perfluorodecalina  $\text{C}_{10}\text{F}_8$ , (miscela *cis, trans*), che scioglie il catalizzatore ma non è miscibile con la fase aromatica.

La nitrazione avviene allora in una reazione a tre fasi: quella superiore è la fase aromatica, quella intermedia l'acido nitrico e quella inferiore il perfluoroidrocarburo con il catalizzatore. Operando a 60 °C, con agitazione, per 48 ore, con acido nitrico 60% o 95%, si hanno rese del 60% e per semplice separazione si può ottenere la fase perfluorurata, contenente il catalizzatore, e riutilizzarla tale e quale, con perdite minime, per una successiva nitrazione.

M. Shi *et al.*, *Chem. Commun.*, 2002, 994.

### Non è il superossido che uccide i microrganismi

Per circa 30 anni si è considerato che i neutrofili, cioè i leucociti che bloccano e uccidono i microrganismi, lo facessero mediante la produzione di superossido ( $\text{O}_2^-$ ). Si è ora invece trovato che topi, resi incapaci di produrre gli enzimi proteasici, presenti nei loro neutrofili, ma ancora capaci di produrre ioni superossido, non riescono ad uccidere i microrganismi di vari ceppi infettanti.

È risultato invece che gli ioni  $\text{O}_2^-$  inducono localmente un afflusso di ioni  $\text{K}^+$  e un conseguente aumento di forza ionica che provoca il rilascio di proteasi. Sono queste proteasi che di fatto eliminano i microrganismi invasori. Questa scoperta in-

duce a meditare sulla funzione degli ioni  $O_2^-$ , cioè se essi non siano più da considerare gli agenti che ci proteggono dai microrganismi.

A. Segal *et al.*, *Nature*, 2002, **416**, 291.

### L'inquinamento da particelle sottili

Indipendentemente dagli effetti climatici sulla terra, previsti in conseguenza dell'aumento dei cosiddetti gas serra, vi è una seconda forma di inquinamento che già presenta seri effetti sui climi di alcune regioni.

Si tratta delle finissime particelle dovute alla combustione di biomasse, ai motori diesel e ad altre fonti di combustione. Queste polveri si distinguono da quelle naturali in quanto hanno particelle di dimensione inferiore al micron, a differenza di quelle di origine non antropica che hanno dimensioni maggiori di 2 micron. Si tratta in massima parte di particelle carboniose scure o nere, che assorbono la luce e che partecipano all'effetto di riscaldamento dell'atmosfera. Queste particelle provocano delle vere e proprie zone d'ombra in alcune zone dell'Oceano Indiano, dove nell'aria sono presenti circa 1.500 di queste particelle per  $cm^{-3}$ , in confronto a 200-300 nell'aria normale degli oceani.

Queste "nubi sporche" fanno, tra l'altro, diminuire le piogge, in quanto un eccesso di punti di nucleazione per il vapor acqueo tende a dar luogo a gocce non abbastanza pesanti per precipitare. Il ridotto riscaldamento solare di alcuni tratti dell'Oceano Indiano potrebbe inoltre avere effetto sui monsoni.

La combustione di foreste del bacino amazzonico, per procurare nuove terre per l'agricoltura, è causa di una "nube sporca" che riduce localmente l'irradiazione solare superficiale del 40% e questa, in aggiunta alla riduzione di pioggia e all'effetto dell'ozono e di altri inquinanti dovuti alla combustione, esercita un'azione negativa sul resto della foresta tropicale.

A differenza degli effetti dei gas-serra che sono a lunga scadenza, quelli delle polveri antropiche sono pressoché immediati e, se queste potranno essere controllate, si avranno subito notevoli benefici.

*Chemistry in Britain*, aprile 2002, 15.

### Amminoacidi negli spazi interstellari

È stato recentemente dimostrato che alcuni amminoacidi, molecole fondamentali per il sorgere della vita, si possono formare sulle particelle di ghiaccio che si trovano negli spazi interstellari. Già da molto si sapeva che gli amminoacidi si formano nello spazio, in quanto un certo numero di essi è portato sulla Terra da meteoriti, ma si riteneva che essi si fossero formati in un ambiente acquoso probabilmente su un asteroide. D'altra parte il rapporto  $^2H/^1H$  in alcuni di essi, specialmente in quelli più leggeri, come glicina e alanina, sembrava indicare che essi si dovessero essere formati a temperature estremamente basse ben al disotto del punto di congelamento dell'acqua.

È ora risultata, in esperienze di laboratorio, che la radiazione ultravioletta (comune negli spazi interstellari) interagisce con una miscela di ghiaccio e altri semplici molecole, sempre presenti in quegli spazi, a meno di 15 K per produrre alcuni amminoacidi.

Da ciò si può concludere che almeno alcuni degli amminoaci-

di trovati nei meteoriti possono essere estremamente antichi, formati nelle nubi interstellari ancor prima della formazione del sistema solare.

*Chem. Eng. News*, 1 aprile 2002, 14.

### Alcaloidi tossici nella pelle di alcune rane

Molte specie di rane, e in particolare quelle di genere *Pseudophryne*, hanno alcaloidi velenosi, detti pumiliotossine, nella loro pelle. Queste stesse rane, allevate in cattività, non posseggono più questi alcaloidi, e si deve considerare che quelle allo stato naturale se li procurano dalle formiche, dai coleotteri e dai millepiedi con cui si nutrono. È ora risultato che le rane australiane del genere *Pseudophryne*, che allo stato naturale hanno nella pelle le pumiliotossine, quando vengono mantenute in cattività, invece delle pumiliotossine presentano alcaloidi tossici completamente nuovi detti pseudofrinamine. È, cioè, come se queste rane australiane rinunciassero alla produzione di alcaloidi tossici quando se ne possono procurare altri con la loro dieta.

*Chem. Eng. News*, 15 aprile 2002, 39.

### Enzima che consente la riparazione dei nervi

Quando un nervo viene leso da una ferita, il tessuto cicatriziale, che subito si forma, impedisce che le sue estremità si ricongiungano e quindi che esso si ripari ripristinando le proprie funzioni. È stato ora sperimentato che l'enzima condroitinase ABC, ricavato da batteri, è in grado di eliminare le catene laterali delle molecole di solfato di condroitina, che sono parte della matrice cicatriziale, eliminando il blocco e liberando la via che consente la rigenerazione e riparazione del nervo leso. Prove su ratti, incapaci di camminare per una lesione al midollo spinale, hanno dimostrato che, per trattamento locale con condroitinase, essi possono recuperare gran parte delle loro capacità motorie.

S.B. Mc Mahon *et al.*, *Nature*, 2002, **416**, 636.

### Proteine modificate

Quando si parla di genoma e si afferma che da esso vengono codificate le proteine, non si pone in evidenza che i prodotti finali del genoma non sono proteine semplici ma proteine modificate. Infatti, dopo essere state sintetizzate nei ribosomi, la maggior parte delle proteine è soggetta fino a 100 diverse modificazioni, tutte importanti per l'attività biologica. La più semplice tra queste è l'attacco di un carboidrato, che determina la formazione di una glicoproteina.

Non mancano però altri tipi di modificazioni, quali acetilazione, metilazione, idrossilazione e fosforilazione talché, di fronte a un numero di 80-100 mila proteine "nude", codificate dal genoma, il numero totale di proteine prodotte dalle cellule umane è intorno al milione.

Per capire la funzione delle proteine umane è perciò essenziale caratterizzare sia le proteine semplici sia quelle modificate, e ciò è un compito immane, i cui risultati potrebbero però rivelarsi di grande valore.

*Chem. Eng. News*, 20 maggio 2002, 2.