

EFFETTI DELLA CAVITAZIONE ULTRASONICA SULLE DIMENSIONI E SULLA DISTRIBUZIONE DIMENSIONALE DI NANOPARTICELLE.

**Alice Floris, Chiara Sinico, Francesco Lai, Anna Maria Maccioni, Carlo Anchisi,
Anna Maria Fadda**

*Dipartimento Farmaco Chimico Tecnologico, Via Ospedale n. 72, 09124 Cagliari
e-mail: alice.floris@unica.it*

Le nanoparticelle, per le loro ridotte dimensioni, rappresentano sistemi di veicolazione per molecole bioattive dotati di notevole versatilità applicativa. Sono adatti per la maggior parte delle vie di somministrazione e sono ottimi candidati per la realizzazione di sistemi a rilascio controllato o di vettori per il direccionamento sito-specifico di farmaci, vaccini, plasmidi e oligonucleotidi.

Tra i diversi polimeri impiegati per la preparazione di nanoparticelle, il chitosano è attualmente oggetto di numerose ricerche, grazie alle sue caratteristiche di biocompatibilità, biodegradabilità associate alle capacità di aumentare il trasporto dei farmaci attraverso le membrane epiteliali.

La preparazione di nanoparticelle può seguire differenti procedure. Il metodo della gelificazione ionotropica, impiegato in questo lavoro, è una delle tecniche comunemente utilizzate per la produzione di nanoparticelle di chitosano. Questa metodica sfrutta il fatto che i gruppi amminici del chitosano in acido sono protonati e quindi caricati positivamente; i gruppi $-NH_3^+$ possono interagire con molecole anioniche, come il tripolifosfato (TPP), mediante interazione ionica, dando luogo alla formazione di un microgel. Al fine di ridurre le dimensioni dei frammenti polimerici presenti nella dispersione, quest'ultima è stata sottoposta all'azione degli ultrasuoni, mediante un omogeneizzatore con sonda ad immersione.

Considerato il fatto che in letteratura sono presenti solo pochi studi approfonditi sugli effetti dei parametri e delle condizioni di preparazione, sulle dimensioni o sulla stabilità delle particelle, in questo lavoro si è voluto analizzare l'influenza delle differenti modalità di radiazione ultrasonica sul diametro medio e sull'indice di polidispersione del sistema nanoparticellare.

Le nanoparticelle sono state prodotte utilizzando soluzioni di chitosano a differenti concentrazioni con acido acetico all'1% (v/v); la soluzione di TPP (0,84 mg/ml) è stata aggiunta alla soluzione di chitosano in un rapporto volumetrico di 5:2 (chitosano: TPP). Le dispersioni ottenute sono quindi state sottoposte a radiazione ultrasonica che, mediante l'induzione del fenomeno di cavitazione, determina la riduzione delle dimensioni della fase dispersa e l'omogeneizzazione del sistema.

Sono state applicate onde ultrasoniche con valori di ampiezza del 10, 25 e 50%, abbinata a modalità di ciclo 1, 4, 7 e 10 (continuo) e a valori di durata di 1, 2, 4 e 8 minuti. Inoltre, è stata posta in evidenza l'importanza del peso molecolare del chitosano utilizzato mettendo a confronto i risultati ottenuti con polimeri con tre differenti pesi: Low, Medium e High. Le dimensioni delle particelle sonicate sono state analizzate con la tecniche del *light scattering*.

I risultati ottenuti hanno mostrato che l'aumento dell'ampiezza dell'onda sonora, dei cicli ultrasonici e della durata del trattamento conducono a una riduzione delle dimensioni medie delle nanoparticelle. La concentrazione e il peso molecolare del chitosano (Low, Medium e High) influiscono altresì sulle dimensioni medie, le quali decrescono al diminuire del peso molecolare e della concentrazione del polimero nella dispersione .

PREPARAZIONE DI CONIUGATI FARMACO-CHITOSANO PER IL RILASCIO SITO SPECIFICO E/O MODIFICATO

Carla Mura, Maria Manconi, Donatella Valenti, Giuseppe Loy

*Dipartimento Farmaco Chimico Tecnologico, Università degli Studi di Cagliari,
Via Ospedale 72, I-09124 Cagliari (Italia)
carla.mura@unica.it*

Obiettivi: Il chitosano (CHT) è un polisaccaride cationico, idrofilo, biocompatibile e biodegradabile, utilizzato per le sue proprietà mucoadesive e come carrier di farmaci in quanto degradato dalla microflora del colon. I coniugati farmaco-chitosano, ottenuti legando chimicamente il farmaco al chitosano, consentono la permanenza e il rilascio del farmaco nel sito d'azione, migliorando così la biodisponibilità e limitando gli effetti collaterali del farmaco. In questo lavoro, come farmaci modello, sono stati usati l'acido 5-aminosalicilico (5-ASA) e il metronidazolo (Mtz). Il 5-ASA è un farmaco di prima scelta nelle patologie infiammatorie dell'intestino (morbo di Crohn e colite ulcerosa), mentre il metronidazolo è largamente usato nel trattamento dell'amebiasi.

Metodi: *Preparazione del coniugato N-BOC-5-ASA-CHT:*

- 1) protezione della funzione amminica del 5-ASA usando di-*tert*-butil dicarbonato (*t*-BOC) e formazione del derivato N-BOC-5-ASA¹;
- 2) attivazione del gruppo carbossilico del farmaco usando 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimide cloridrato (EDAC), un agente di accoppiamento solubile in acqua², e formazione del corrispondente estere attivato;
- 3) aggiunta nell'ambiente di reazione di CHT Medium per dare il coniugato amidico N-BOC-5-ASA-CHT.
- 4) deprotezione della funzione amminica del 5-ASA del coniugato N-BOC-5-ASA-CHT usando una soluzione acquosa di acido trifluoroacetico (TFA) (1:1).

Preparazione del coniugato Mtz-succinato-CHT e Mtz-glutarato-CHT:

- 1) preparazione degli emiesteri Mtz-succinato e Mtz-glutarato;
- 2) attivazione del gruppo carbossilico di Mtz-succinato o Mtz-glutarato usando EDAC e formazione dei corrispondenti esteri attivati;
- 3) aggiunta nell'ambiente di reazione di CHT Medium per dare il coniugato Mtz-succinato-CHT o Mtz-glutarato-CHT.

Risultati e Discussione: I prodotti grezzi dei composti sintetizzati sono stati purificati per dialisi e successivamente liofilizzati dando un solido di aspetto filamentoso (tipo cotone) di colore rosa intenso il coniugato 5-ASA-CHT e di color bianco i coniugati Mtz-succinato-CHT e Mtz-glutarato-CHT. I coniugati sono stati caratterizzati con metodi analitici e spettroscopici. Di ciascun coniugato è stato determinato il grado di sostituzione (DS), usando il metodo colorimetrico di Snyder³. Il coniugato 5-ASA-CHT presenta un grado di sostituzione di circa 25 %, mentre i coniugati Mtz-succinato-CHT e Mtz-glutarato-CHT presentano un grado di sostituzione di circa 70 %. I coniugati farmaco-chitosano verranno in seguito utilizzati per preparare e caratterizzare sistemi microparticellari per studiare le modalità di rilascio del 5-ASA e del metronidazolo sia in ambiente acido simulato (SGF) e basico (SIF).

Bibliografia

- 1) J. Med. Chem., **37**, 845-859 (1994).
- 2) S.T.P. Pharm. Sci., **10**, 133-142 (2000).
- 3) Anal. Biochem., **64**, 284-288 (1975).

STUDIO DELLA FRAZIONE FENOLICA DI ESTRATTI DI BACCHE DI *Myrtus communis* L.

Ersilia Bifulco, Carlo I.G. Tuberoso

Università degli Studi di Cagliari - Dipartimento di Tossicologia – Sez. Alimenti e Ambiente, Via Ospedale 72 - 09124 Cagliari - email: sissibif@hotmail.com

Le numerose proprietà terapeutiche degli estratti di *Myrtus communis* L. sono state collegate al tenore di principi attivi contenuti, come terpeni e fenoli. In particolare questi ultimi hanno stimolato l'interesse della comunità scientifica a causa della loro influenza sull'attività biologica nell'uomo. Le foglie sono state studiate molto più dettagliatamente delle bacche, ma poiché queste vengono ampiamente utilizzate in campo alimentare, è fondamentale conoscere in dettaglio la loro composizione.

Scopo del presente lavoro è quello di caratterizzare la frazione fenolica di differenti estratti ottenuti dalle bacche di *Myrtus communis* L.

Le bacche di mirto sono state raccolte in triplicato con uno schema a blocchi randomizzati nell'area di Monte Arcosu (Uta, CA) nel gennaio 2008. Tre aliquote del campione sono state messe a macerare rispettivamente in etanolo 95% v/v, acqua e acetato di etile (rapporto 1:1 p/v bacca:solvente) per sei settimane.

Le analisi effettuate sui macerati hanno determinato il residuo secco, il tenore totale di sostanze fenoliche, l'attività antiradicalica (DPPH) e l'attività antiossidante (FRAP). Inoltre, mediante HPLC-DAD e HPLC-MS/MS sono stati caratterizzati i composti fenolici.

Gli estratti dei tre campioni di mirto dimostrano notevoli differenze tra loro (Tabella 1). L'estratto etanolicò presenta un residuo secco quasi 8 volte superiore a quello in acetato di etile. Tuttavia, l'attività antiossidante degli estratti in etanolo e in acetato di etile, pur partendo da tenori di residuo secco molto diversi, mostrano valori vicini tra loro (rapporto di 2,5:1). Questo fatto è legato al tenore di composti fenolici in quanto, in rapporto al residuo secco degli estratti, la percentuale di polifenoli in etanolo è del 5%, contro il 17% in acetato di etile.

In acqua il residuo secco è risultato inferiore del 20% rispetto a quello etanolicò, ma FRAP e DPPH sono risultati inferiori di più di 10 volte e ciò deriva dal basso tenore di polifenoli totali (0,52 g/L).

Le analisi HPLC-DAD e HPLC-MS/MS mostrano che i tre estratti differiscono qualitativamente e quantitativamente. La lettura degli spettri UV-Vis acquisiti tra 200 e 600 nm ha fornito informazioni specifiche su antociani, flavonoli, acido gallico e derivati. Tali risultati sono stati confermati dagli spettri di massa ottenuti in ESI con ionizzazione negativa e dal confronto con standard analitici. L'estratto in etanolo è ricco in antociani e i più abbondanti sono i glicosidi della malvidina, delphinidina e petunidina. Sono stati rilevati anche numerosi flavonoli, in particolare il galattoside e il ramnoside della miricetina. L'estratto acquoso, povero di composti fenolici, presenta bassi valori di antociani e alcuni flavonoli sono presenti in tracce o addirittura assenti (quercetina e canferolo). Tuttavia, in questo estratto prevalgono i derivati l'acido gallico. L'estratto in acetato di etile mostra un profilo fenolico ancora differente: l'acido gallico e l'acido ellagico sono molto abbondanti (rispettivamente 361,7 e 104,7 mg/L) mentre gli antociani si riscontrano in tracce. Il tenore di flavonoli è molto simile a quello dell'estratto in etanolo, ma differisce da un punto di vista qualitativo: infatti, i

glicosidi della miricetina sono presenti in quantità inferiore, mentre la miricetina è molto abbondante (942,2 mg/L).

In conclusione, la metodica HPLC-DAD e HPLC-MS/MS proposta può essere considerata ottimale per la determinazione qualitativa e quantitativa dei composti fenolici negli estratti di *Myrtus communis* L. Inoltre, gli interessanti risultati riscontrati sul tenore di polifenoli e sull'attività antiossidante degli estratti, suggeriscono un incremento dell'uso in campo alimentare delle bacche di mirto.

Tabella 1. Caratteristiche chimico-fisiche e composizione fenolica degli estratti

Parametro	Estratto Etanolic		Estratto Acquoso		Estratto in Acetato di etile	
	media	± ds	media	± ds	media	± ds
Residuo secco (g/L)	98,98	1,97	86,34	0,56	12,81	0,34
DPPH (mmol TEAC /L)	41,4	2,10	3,7	0,10	17,7	1,31
FRAP (mmol Fe ²⁺ /L)	84,7	0,3	7,6	0,0	40,7	3,2
Polifenoli totali (g ac. gallico/L)	4,57	0,67	0,52	0,02	2,12	0,03
Acido gallico (mg/L)	111,5	0,3	76,0	0,4	361,7	1,0
Acido ellagico (mg/L)	76,5	8,3	8,4	1,2	104,7	5,6
Delfinidin-3-O-glucoside (mg/L)	494,8	9,7	7,4	0,1	0,9	0,0
Cianidin-3-O-glucoside (mg/L)	111,8	6,3	6,3	0,2	1,0	0,0
Petunidin-3-O-glucoside (mg/L)	425,9	4,3	11,2	0,2	1,7	0,0
Delfinidin-3-O-arabinoside (mg/L)	124,2	2,0	1,7	0,0	0,7	0,0
Peonidin-3-O-glucoside (mg/L)	65,6	0,5	4,1	0,1	1,3	0,1
Malvidin-3-O-glucoside (mg/L)	840,9	13,6	39,1	0,9	10,7	0,9
Petunidin-3-O-arabinoside (mg/L)	63,8	2,3	2,1	0,0	1,1	0,0
Malvidin-3-O-arabinoside (mg/L)	35,6	2,4	1,7	0,1	1,8	0,0
Miricetin-3-O-galattoside (mg/L)	450,5	0,5	23,4	0,0	4,9	0,4
Miricetin-3-O-ramnoside (mg/L)	441,2	1,4	52,9	0,4	216,9	3,4
Miricetin-3-O-arabinoside (mg/L)	34,5	1,5	4,6	3,1	44,5	2,4
Miricetina (mg/L)	342,2	4,0	-	-	942,2	34,4
Quercetina (mg/L)	36,2	1,3	-	-	139,9	37,9
Canferolo (mg/L)	11,0	0,5	-	-	36,3	3,6

Riferimenti

1. Montoro P., Tuberoso C.I.G., Perrone A., Piacente S., Cabras P., Pizza C., *J. Chromatogr. A*, 2006, 1112, 232.
2. Montoro P., Tuberoso C.I.G., Piacente S., Perrone A., De Feo V., Cabras P., Pizza C., *J. Pharmaceut. Biomed.*, 2006, 41, 1614.
3. Tuberoso C.I.G., Melis M., Angioni A., Pala M., Cabras P., *Food Chem.*, 2007, 101, 806.

TRANSIZIONE AL CAOS SPAZIO-TEMPORALE NELLA REAZIONE DI BELOUSOV-ZHABOTINSKY

Marcello Antonio Budroni¹; Luigi Ciotti¹; Marco Masia¹; Mauro Rustici¹

¹ *Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, Via Vienna 2, 07100 Sassari, mabudroni@uniss.it; lciootti@uniss.it; mamasia@uniss.it; rustici@uniss.it*

La formazione di *patterns* all'interno di mezzi attivi, ha rappresentato nell'ultima decade oggetto di interesse e studio esteso. Si tratta di strutture auto-organizzate, derivate da particolari proprietà di onde viaggianti all'interno di sistemi lontani dall'equilibrio e regolati da dinamiche non-lineari. Lo stimolo per una ricerca di base in questo ambito della complessità è dato dalla trasversalità con cui tali fenomeni investono la scienza, dalla biologia all'astrofisica, passando per medicina e chimica.

La complessità propria dei sistemi in cui hanno luogo fenomeni di auto-organizzazione, candida la reazione di Belousov-Zhabotinsky quale opportunità di studio di maggiore accessibilità in termini sperimentali e teorici, e quindi utile nella razionalizzazione delle proprietà associate alle strutture stesse.

La reazione di Belousov-Zhabotinsky è la capostipite delle reazioni oscillanti in fase omogenea e può descriversi, nella sua forma canonica, con l'alternanza di due processi in cui un catalizzatore redox, tipicamente Sali di Cerio o Ferroina, varia il proprio stato di ossidazione tra $n+$ e $(n-1)+$. La reazione rappresenta un mezzo eccitabile in cui la formazione onde e forme geometriche caratteristiche è ascrivibile all'accoppiamento della cinetica della reazione ai processi di diffusione delle specie in soluzione.

Recenti studi sperimentali¹ e numerici², mettendo in evidenza come l'idrodinamica del sistema possa determinare un'evoluzione al Caos chimico, hanno suggerito una caratterizzazione quali-quantitativa del comportamento esibito dalle strutture sotto l'azione del campo gravitazionale.

I risultati mostrano come, non solo si assista ad una transizione al Caos spazio-temporale della stessa tipologia osservata nei lavori di riferimento^{1,2}, ma come i punti di biforcazione ne riflettano i valori.

Quanto osservato introduce un elemento di novità nella comprensione delle dinamiche che legano i fenomeni di trasporto alla chimica di un sistema ed in particolare conferisce generalità al ruolo guida assunto dall'accoppiamento dell'idrodinamica alla chimica del sistema in analisi, nella transizione al Caos.

Riferimenti

1. Rustici et al. J. Phys. Chem. A 1999 103, 6564-6570
2. M.A. Budroni et al. , J. Chem. Phys. 128, 111102 (2008)

IL RUOLO DELLA DIFFUSIONE E DELLA CONVEZIONE NELLA REAZIONE DI BELOUSOV-ZHABOTINSKY: UN APPROCCIO NUMERICO.

Luigi Ciotti¹; Marcello Antonio Budroni¹; Marco Masia¹; Mauro Rustici¹.

¹ *Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Sassari, Via Vienna 2, 07100 Sassari.*
lcotti@uniss.it; mabudroni@uniss.it; marco.masia@uniss.it; rustici@uniss.it

La transizione al caos di tipo Ruelle-Takens-Newhouse (RTN) esibita dalla reazione di Belousov-Zhabotinsky, condotta in un reattore chiuso e non agitato, quando il sistema è sufficientemente lontano dall'equilibrio termodinamico, rappresenta il nucleo scientifico di questo lavoro. La dipendenza, osservata sperimentalmente, della dinamica del sistema dalle quantità relative dei reagenti di partenza, dalla viscosità del mezzo e dalla geometria del reattore, induce a supporre che il nodo cruciale nella comprensione della transizione al caos risieda nell'idrodinamica del sistema. Si è pertanto deciso di costruire un modello teorico in cui la cinetica della reazione oscillante è accoppiata ai fenomeni idrodinamici di trasporto di massa: un sistema reazione-diffusione-convezione.

E' stato derivato un sistema di equazioni alle derivate parziali opportuno per trattare il problema in due dimensioni, accoppiando le equazioni cinetiche dell'oregonatore, la legge di Fick per il contributo diffusivo e le equazioni di Navier-Stokes per il contributo convettivo. La complessità del sistema è ridotta dall'approssimazione di Boussinesq e dalla trasformazione delle grandezze fisiche critiche con parametri di controllo adimensionali, definiti in scale di misura caratteristiche.

I risultati numerici riportano una transizione al caos, secondo lo scenario di tipo RTN atteso, al variare dei parametri critici relativi alla diffusione e della convezione nel sistema¹. Il cammino di transizione è caratterizzato da un numero definito di biforcazioni di Hopf supercritiche, che si riflettono nell'incremento del numero di Grashof (il parametro associato alla convezione) o nel decremento della Diffusività adimensionale (parametro associato alla diffusione), esibendo la sequenza di regimi Periodico - Quasiperiodico - Caotico, con punti critici relativi 9.80 - 12.50 (numero di Grashof) e 0.0410 - 0.0350 (Diffusività adimensionale). In quest'ottica si può intuitivamente attribuire alle dinamiche di trasporto in gioco un carattere di relativa competizione. I risultati ottenuti trovano riscontro nei dati sperimentali².

Riferimenti

1. M.A. Budroni et al., *J. Chem. Phys.*, 2008, 128, 111102
2. Rustici et al., *J. Phys. Chem.*, 1999, 103, 6564-6570

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NUOVI POLIMERI DI COORDINAZIONE OTTENUTI MEDIANTE LA REAZIONE TRA COMPLESSI METALLICI ORGANODITIOFOSFORICI E LEGANTI BIPIRIDINICI

M. Carla Aragoni¹; Miriam Crespo¹; Francesco A. Devillanova¹.

¹ Dipartimento di Chimica Inorganica ed Analitica, Università degli Studi di Cagliari, S.S. 554 bivio per Sestu, 09042 Monserrato-Cagliari, miriam.crespo@dipcia.unica.it.

La *crystal engineering* studia la progettazione, la sintesi e l'applicazione di nuovi solidi cristallini ottenuti a partire da molecole o ioni che si assemblano attraverso interazioni non-covalenti di differente tipologia.¹ La capacità donatrice dei leganti polipiridinici nei confronti di ditiofosfonati complessi del tipo $[\text{Ni}(\text{ROpdt})_2]$ ($\text{R} = \text{alchile}$, $\text{pdt} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{PS}_2$) è stata da noi utilizzata per l'ottenimento di polimeri di coordinazione del tipo $[\text{Ni}(\text{ROpdt})_2(\text{N-L-N})]_\infty$.² È stato così dimostrato che la topologia e la dimensionalità del polimero risultante sono fortemente legate alla natura dei centri metallici ed alle caratteristiche strutturali degli spaiatori organici impiegati. Inoltre, il *crystal packing* è condizionato dalle interazioni tra i polimeri in base alla natura dei sostituenti agli atomi di fosforo.³

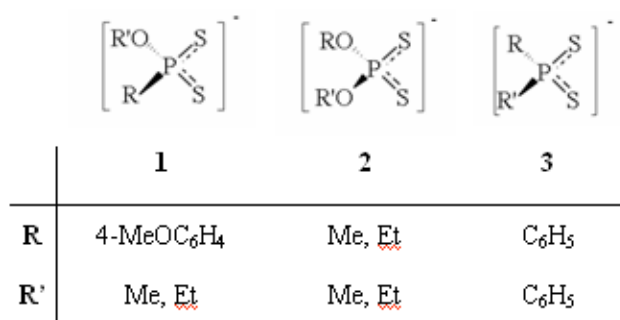
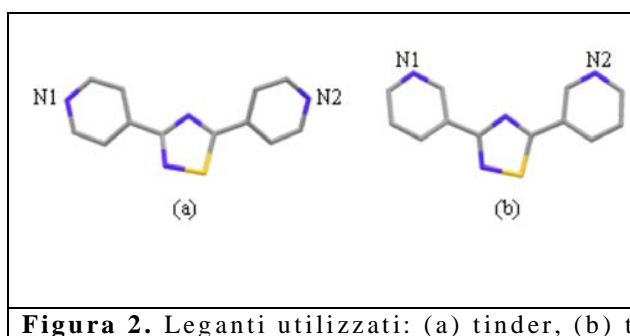


Figura 1. Ditioderivati degli esteri degli acidi fosforico e fosfinico.

In questo contesto, verrà presentata la reattività di diversi ditiofosfonati (1), ditiofosfati (2) e ditiofosfiti (3) complessi (Figura 1) di Ni^{II} e di Cd^{II} nei confronti dei due substrati biperidinici, 2,5-bis-(4-piridil)-4-tia-1,3-tiazolidina (tinder) e 2,5-bis-(3-piridil)-4-tia-1,3-tiazolidina (tnader) che differiscono tra loro per l'angolazione e la distanza tra gli atomi donatori (Figura 2).



Riferimenti

1. (a) Braga D., Desiraju G. R., Miller J. S., Orpen A. G., Price S. L., *Cryst. Eng. Comm.*, 2002, 4(83), 500. (b) Brammer L., *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, 476.
2. (a) Aragoni M.C., Arca M., Demartin F., Devillanova F. A., Graiff C., Isaia F., Lippolis V., Tiripicchio A., Verani G., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2671. (b) Aragoni M.C., Arca M., Champness N.R., Chernikov A.V., Devillanova F.A., Isaia F., Lippolis V., Oxtoby N.S., Verani G., Vatsadze S.Z., Wilson C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 2008. (c) Aragoni M.C., Arca M., Champness N.R., De Pascuale M., Devillanova F.A., Isaia F., Lippolis V., Oxtoby N.S., Wilson C., *CrystEngComm.*, 2005, 7, 363. (d) Haiduc I., *Handbook of Chalcogen Chemistry*, Devillanova F. A., Ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge 2007, 593.
3. Aragoni M. C., Arca M., Crespo M., Devillanova F. A., Hursthouse M. B., Huth S. L., Isaia F., Lippolis V., Verani G., *CrystEngComm* (on line), 9, 2007, 873.

BIOMIMETIC OXIDATION OF LIGNIN-LIKE MODEL COMPOUNDS BY HYDROGEN PEROXIDE AND SUPPORTED 5,10,15,20-TETRAKIS(4-SULFONATOPHENYL)PORPHINE- Mn(III)

Paolo Zucca¹; Carla Vinci¹; Simona Maccioni¹; Enrico Sanjust¹

¹ Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biomediche, Università degli Studi di Cagliari,
S.S. 554 bivio per Sestu, Monserrato, email: paolo.zucca@gmail.com

INTRODUCTION. Interest in synthetic porphines and porphyrins has risen up in the last few decades due to their several applications proposed. In fact, their metal complexes are able to act as catalyst in several chemical reactions. In particular, both Fe(III) and Mn(III) metalloporphines have shown remarkable biomimetic oxidant activity. Their action as cytochrome P450-like catalyst in organic compounds monooxygenations (i.e. alkane hydroxylation and alkene epoxidation) has been exhaustively studied.

Moreover, lignin-peroxidase-like activity has also been shown. Lignin peroxidase (LiP) is a key enzyme in ligninolytic pathway of White Rot Fungi. LiP is able to oxidise lignin and relate compounds (such as various pollutant wastewaters, i.e. olive mill wastewaters and industrial dyes). Many metalloporphines in the presence of H₂O₂ showed the ability to emulate LiP catalysis both in lignin [1] and industrial dyes oxidations [2].

For this purpose, several metalloporphines have been synthesised, bearing *meso* electron-withdrawing substituents able to increase both porphine redox potential and stability in oxidant environments [3]. However, in order to provide a proximal ligand to the porphine, allow recovery of the catalyst, and enhance its stability (e.g. avoid μ -oxo dimers formation), porphine immobilisation on solid supports is a mandatory goal. Many approaches towards this issue have been proposed: but only coordinative interaction ensures real LiP biomimesis. Accordingly, in this work the electron-deficient 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)-porphine-Mn(III) (MnTSPP) has been immobilised on an imidazole-grafted support (Figure 1), and the catalytic properties of the adduct have been studied.

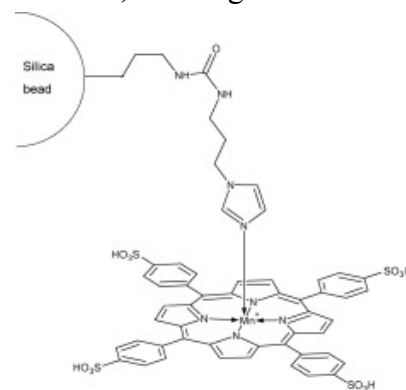


Figure 1. IPS/MnTSPP adduct

MATERIALS AND METHODS. (3-Imidazolylpropylcarbamoil)-3'-aminopropylsilica (IPS) and its adduct with MnTSPP were synthesized as described elsewhere [4]. Briefly, 10 mmol of (3-isocyanatopropyl)triethoxysilane and 11 mmol of *N*-(3-aminopropyl)imidazole reacted overnight at 20°C in 20 mL dioxane in order to yield 3-(1-imidazolyl)propylcarbamoil-3'-aminopropyl-triethoxysilane. This was then added to 10 g of silica gel 100: the slurry was kept at 80°C overnight. The activated silica, 3-(1-imidazolyl)propylcarbamoil-3'-aminopropylsilica (IPS) was exhaustively washed, and then dried. 1 g of IPS is then treated with 20 mg of MnTSPP solubilised in 10 mL of H₂O: after 24 h of dark stirring at 20°C, excess of MnTSPP was washed with NaCl 1 M and H₂O.

Reactions were carried out in the presence of 15 mg catalyst, 25 mM potassium phosphate buffer pH 7, 8.8 mM H₂O₂, 10% DME and 1mM reducing substrate in a

final volume of 2 mL. The mixtures were then kept at 20°C in dark stirring. Blank samples without H₂O₂ or catalyst were prepared. HPLC analyses were carried out with a Beckman System Gold apparatus (UV-Vis detector module). The column used was an ODS-Hypersil (250x4 mm i.d., 3.5 µm particle size, HP). A complete analysis of the reaction products was also conducted using an HP 5980 gas-chromatograph connected with an HP 5971 A mass spectrometer.

RESULTS. Silica gel activation was confirmed by elemental analysis and FT-IR spectra: in particular a decrease of –OH band at 3500 cm⁻¹ was observed. IPS/MnTSPP catalyst was investigated about its ability in oxidation of veratryl alcohol (3,4-dimethoxybenzyl alcohol, VA), the typical LiP substrate. VA is quickly oxidised to corresponding aldehyde and acid (Figure 2), but mainly to more soluble products not detectable with GC-MS and UV detector, most probably arising from deeper oxidation and aromatic ring opening (such as quinones and dicarboxylic acids). Catalyst followed Michaelis-Menten kinetics: so turnover number of 18 min⁻¹ and K_M of 5.5 mM for VA were estimated.

A wide range of lignin model compounds was then tested: catalyst showed the ability to oxidise with significant conversion rates both non-phenolic and phenolic substrates

Substrate	Conversion 24 h (%)
Ferulic acid	99
Isovanillyl alcohol	98
Vanillyl alcohol	98
4-Methoxybenzyl alcohol	20
3,4-Dimethoxybenzyl alcohol (VA)	49
3,4,5-Trimethoxybenzyl alcohol	28
1,2,3-Trimethoxybenzene	0
1,2-Dimethoxybenzene	29
Veratric acid	9

Table 1. Substrate specificity of IPS/MnTSPP

mild operational conditions and the inexpensiveness of the synthesis, suggest for IPS/MnTSPP broad applications in many industrial fields.

References

1. Crestini C., Pastorini A., Tagliatesta P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 22, 4477-4483.
2. Zucca P., Vinci C., Sollai F., Rescigno A., Sanjust E., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, 288, 97-102.
3. Rocha-Gonsalves A.M.A., Pereira M.M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, 113, 209-221.
4. Zucca P., Mocci G., Rescigno A., Sanjust E., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, 278, 220-227.

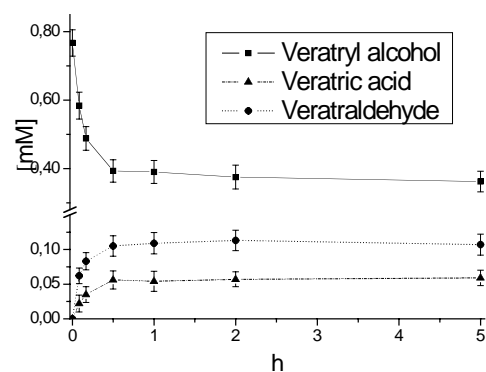


Figure 2. VA conversion is followed by not-stoichiometric yield of corresponding acid and aldehyde

(Table 1); with a preference for the latter. Only 1,2,3-trimethoxybenzene was not substrate of IPS/MnTSPP adduct. Among non-phenolic substrates, the catalyst is able to degrade methoxy-substituted benzyl alcohols: this is a very promising feature as long as these constituents are common in highly polymerised lignin. The catalyst was easily recoverable after reaction: so multi-cyclic assays were performed. IPS/MnTSPP adduct showed only a slight loss of activity (about 20%) in the first 5 cycles. These findings, the very

LIQUID CHROMATOGRAPHY-TANDEM MASS SPECTROMETRIC ION-SWITCHING DETERMINATION OF CHLORANTRANILIPROLE AND FLUBENDIAMIDE IN FRUITS AND VEGETABLES

Simona Vargiu; Pierluigi Caboni

¹ *Dipartimento di Tossicologia, Università degli Studi di Cagliari, via Ospedale 72, 09124 Cagliari, vargiu@unica.it; caboni@unica.it*

The anthranilic and phthalic diamides, chlorantraniliprole (CAP) and flubendiamide (FLU), respectively, represent a new class of very effective insecticides which activate the ryanodine-sensitive intracellular calcium release channel (ryanodine receptor). Here we report an analytical method for the simultaneous determination of the two insecticides on fruits and vegetables by liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry operated in the positive and negative ionization switching mode. The two diamides were extracted with acetonitrile and separated on a Zorbax Column Eclipse XDB C8 (4.6mm × 150mm I.D., 3µm) column by isocratic elution with a mobile phase consisting of acetonitrile and water with 0.1% formic acid pumped at a flow rate of 0.4 mL/min. The diamides were selectively detected by multiple reaction monitoring for transitions of proton adduct precursor ions simultaneously: positive m/z 484.3→285 for CAP, m/z 445.5→169 for internal standard, and negative m/z 681.4→253 for FLU.

For CAP calibration in the positive mode was linear over a working range of 2 to 1000 µg/L with $r > 0.992$. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) for CAP were 0.8 and 1.6 µg/kg, respectively. For FLU in the negative mode the corresponding values were 1 to 1000 µg/L for linear working range, with $r > 0.996$ and 0.4 and 0.8 µg/L for LOD and LOQ, respectively. Moreover, the presence of interfering compounds in the fruit and vegetable extracts was found to be minimal.

Due to the linear behavior of MS detector response for the two analytes, it was concluded that the multiple reaction transitions of molecular ions in the ion-switching mode can be used for analytical purposes, i.e. for identification and quantification of diamides in fruit and vegetable extracts at trace levels.

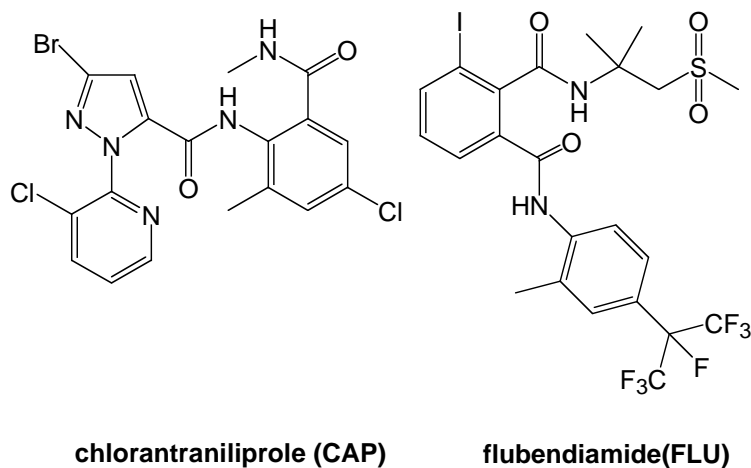


Figure 1. Chemical structures of chlorantraniliprole and flubendiamide.

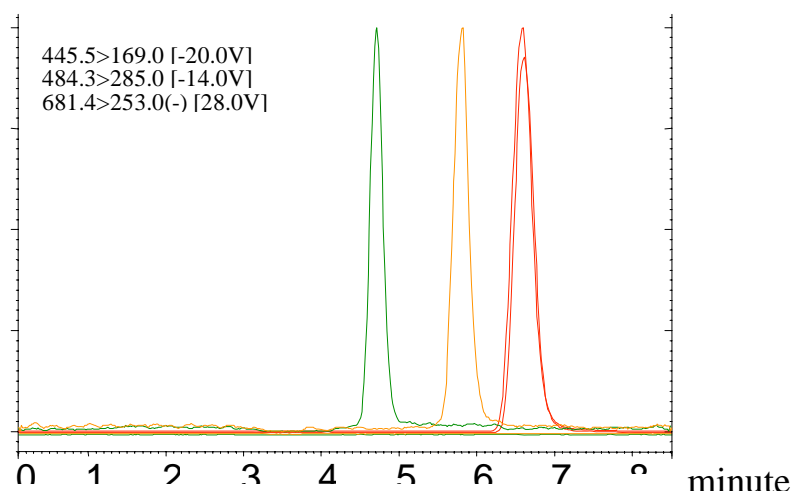


Figure 2. Ion chromatograms of (1) chlorantraniliprole, (2) flubendiamide, and (3) internal standard; A) blank of tomato; B) matrix fortified at 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

I. REFERENCES

- (1) Nauen R. Insecticide mode of action: return of the ryanodine receptor *Pest. Manag. Sci.* **2006**, *62*, 690-692.
- (2) Tohnishi M, Nakao H, Furuya T, Seo A, Kodama H, Tsubata K. Flubendiamide, a New Insecticide Characterized by Its Novel Chemistry and Biology *J. Pestic. Sci.* **2005**, *30*, 354-360.
- (3) Lahm GP, Selby TP, Freudenberger JH, Stevenson TM, Myers BJ, Seburyamo G. Insecticidal anthranilic diamides: a new class of potent ryanodine receptor activators. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 4898-4906.
- (4) Cordova D, Benner EA, Sacher MD, Rauh JJ, Sopa JS, Lahm GP. Anthranilic diamides: A new class of insecticides with a novel mode of action, ryanodine receptor activation *Pestic. Biochem. Phys.* **2006**, *84*, 196-214.
- (5) Masaki T, Yasokawa T, Tetsujoshi N, Tsubata K, Inoue K, Motoba K, Hirooka T. Flubendiamide, a Novel Ca²⁺ Channel Modulator, Reveals Evidence for Functional Cooperation between Ca²⁺ Pumps and Ca²⁺ Release *Mol. Pharmacol.* **2006**, *69*, 1733-1739.
- (6) Ebbinghaus-Kintscher U, Luemmen P, Lobitz N, Schulte T, Funke C, Fischer R, Masaki T, Yasokawa N, Tohnishi M. Phthalic acid diamides activate ryanodine-sensitive Ca²⁺ release channels in insects. *Cell Calcium* **2006**, *39*, 21-33.
- (7) <http://ir4.rutgers.edu/FoodUse/newproductNOV07.pdf> last accessed May 2008.
- (8) Battu RS, Singh B, Kooner R, Singh B. Simple and Efficient Method for the Estimation of Residues of Flubendiamide and Its Metabolite Desiodo Flubendiamide *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 2299-2302.
- (9) Billian P. Residue analytical method for the determination of residues of flubendiamide and its metabolites in plant and animal materials by HPLC with electrospray MS/MS-detection *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer* **2007**, *60*, 263-296.
- (10) Song M, Hang T, Zhao H, Wang L, Ge P, Ma P. Simultaneous determination of amiloride and hydrochlorothiazide in human plasma by liquid chromatography/tandem mass spectrometry with positive/negative ion-switching electrospray ionisation *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2007**, *21*, 3427-3434.
- (11) Miao X.-S., Metcalfe C. D. Determination of pharmaceuticals in aqueous samples using positive and negative voltage switching microbore liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 27-34.

CARATTERIZZAZIONE ANALITICA DELL'ABBAMELE

Marco Ciulu¹; Nadia Spano¹; Maria I. Pilo¹; Ignazio Floris²; Angelo Panzanelli¹; Paola Piu¹; Gavino Sanna¹.

¹ *Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, Via Vienna 2, 07100, Sassari (SS),
marcociulu@yahoo.it*

² *Dipartimento di Protezione delle Piante, Università di Sassari, Via de Nicola, 07100,
Sassari (SS)*

L'abbamele è uno dei più semplici prodotti di trasformazione dell'apicoltura tradizionale e - nel contempo - uno dei più antichi prodotti gastronomici della cultura rurale della Sardegna. E' ottenuto dall'estrazione delle sostanze presenti nel favo attraverso bando trattamento termico condotto in bagno d'acqua, seguita dalla concentrazione del liquido, per riscaldamento ad elevate temperature, sino a che la soluzione raggiunge una viscosità simile a quella del miele. Il prodotto così ottenuto viene talvolta aromatizzato con scorze di limone ed arancia. Nonostante esso sia uno dei prodotti gastronomici più antichi della cultura rurale isolana, o forse proprio per questo, non è stato possibile trovare in letteratura alcun riferimento relativo alla sua costituzione chimica, sia in relazione ai suoi costituenti principali, che - tanto meno - a quelli minoritari.

Vista la sostanziale assenza di metodologie unificate per la preparazione del prodotto, si è ritenuto necessario effettuare preliminarmente un'indagine conoscitiva volta a stabilire le modalità di lavorazione adottate dai diversi produttori. Successivamente si è verificata la "adattabilità" alla matrice in esame di metodiche analitiche precedentemente sviluppate e validate per il miele, al fine di poterne determinare alcuni parametri chimico-fisici. Sono stati così valutati, su prodotti di origine artigianale ed industriale, il contenuto di acqua, la conducibilità elettrica, il pH e l'acidità libera, l'attività dell'enzima invertasi, il contenuto totale di polifenoli, la concentrazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) e il profilo degli amminoacidi liberi.

Dei 13 campioni di abbamele analizzati, 9 hanno mostrato un contenuto di acqua superiore al 20% (il massimo valore ammesso per la commercializzazione di mieli). Tutti i campioni presentano una conducibilità elettrica uguale o inferiore a 0,8 mS/cm, valore indicato come riferimento nel caso dei mieli (Direttiva 2001/110/CE del Consiglio dell'Unione Europea del 20 dicembre 2001).

Anche per quanto riguarda il pH non sono state trovate sostanziali differenze fra l'abbamele e il miele (il range dei valori di pH riscontrati va da 3.36 a 3.92), mentre, per quanto concerne l'acidità libera, solo tre dei campioni analizzati superano il limite di 50 meq/kg imposto per il miele. L'attività invertasica è sempre risultata pressochè nulla, e ciò a causa delle elevate temperature raggiunte dal prodotto nelle fasi di preparazione, che determinano una probabile massiva denaturazione del patrimonio enzimatico presente negli ingredienti originari. La concentrazione dei polifenoli nell'abbamele è risultata essere in genere assai elevata (sino a circa 900 ppm). Tale fatto - se da una parte depone a favore della scarsa decomposizione termica subita dagli analiti in oggetto - lascia ritenere che a tale concentrazione concorrano anche i polifenoli provenienti da altri eventuali ingredienti come la propoli. E' per contro interessante la pressoché totale scomparsa di amminoacidi liberi solitamente rintracciabili nei mieli. Anche questo effetto è probabilmente ascrivibile all'accelerato decorso delle reazioni di degradazione che coinvolgono anche detti analiti.

Il contenuto di HMF è sicuramente il dato più caratteristico e interessante. Sono state infatti riscontrate altissime concentrazioni di 5-idrossimetilfurfurale in tutti i campioni analizzati: la

maggior parte di essi ha un contenuto compreso fra 1000 e 2000 ppm (otto campioni su tredici) e si arriva anche a concentrazioni oltre i 4000 ppm.

Indagini da noi condotte hanno evidenziato sia il trascurabile effetto del primo trattamento termico, che non comporta variazioni sostanziali sul contenuto di HMF inizialmente presente nel miele, che il sostanziale apporto a tale analita fornito del trattamento ad elevate temperature.

NANOTUBI DI CARBONIO PRODOTTI TRAMITE CATALIZZATORI FeCo(Ni)-SiO₂ AEROGEL

Danilo Loche, Maria F. Casula, Sergio Marras, Anna Corrias

*Dipartimento di Scienze Chimiche e INSTM, Università di Cagliari, Cittadella Universitaria,
Monserrato, 09042 (CA) – ITALY, daniloche@tiscali.it*

I nanotubi di carbonio (CNT) godono di notevole interesse per le loro proprietà chimico-fisiche: conducibilità termica ed elettrica (metallo o semiconduttore a seconda della struttura), utilizzo come sensori su nanoscala e biosensori, nanoelettrodi, nanodiodi, chip; proprietà meccaniche (sono le fibre più resistenti e flessibili che si conoscono), componenti in materiali compositi; capillarità (ideali per l'adsorbimento di gas), celle a combustibile, stoccaggio dell'idrogeno; emissione di campo (illuminazione e display); supporti per metalli (catalisi).

Queste proprietà giustificano il grande lavoro che si effettua in questo settore e gli sforzi che riguardano lo sviluppo di metodi di sintesi sfruttabili a livello industriale e in cui sia possibile controllare la forma e dimensioni dei nanotubi al fine di ottenere, con alte rese, un prodotto con le caratteristiche desiderate.

Il metodo più promettente è il CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) in cui si ha la decomposizione di una sorgente di carbonio e la sua deposizione su un catalizzatore finemente disperso. La forma e dimensione dei nanotubi prodotti con questo metodo dipendono soprattutto dalle dimensioni delle particelle di catalizzatore.

Da questa premessa sono nate collaborazioni tra il nostro gruppo di ricerca e l'Università ungherese di Szeged e di Roma al fine di studiare le potenzialità di nanocompositi aerogel altamente porosi da noi sintetizzati con una metodica ben sviluppata.

Per la preparazione di questi nanocompositi viene utilizzato il metodo sol-gel (procedimento per co-idrolisi e co-gelazione dei precursori) che prevede due stadi¹: una iniziale catalisi acida del tetraetossisilano TEOS (precursore della matrice) e dei sali metallici (nitrati metallici idrati) seguita dall'aggiunta al sol di una soluzione basica (urea, NH₂CONH₂) che ne promuova una graduale gelazione. Il gel umido così ottenuto viene sottoposto ad estrazione supercritica del solvente al fine di ottenere l'aerogel.

Essendo ferro, cobalto e nichel (e le loro leghe) i metalli più attivi nella CCVD si è deciso di preparare nanocompositi costituiti da nanoparticelle di lega disperse in matrice di silice amorfa (CoFe-SiO₂ e CoFeNi-SiO₂) in forma di aerogel ottenuti mediante il metodo sol-gel sopra descritto, seguito da trattamento di riduzione. Tali materiali sono stati caratterizzati mediante tecniche di diffrazione di raggi X, analisi termica, microscopia elettronica in trasmissione e porosimetria mediante adsorbimento fisico di azoto. La caratterizzazione mostra che i nanocompositi ottenuti sono altamente porosi e presentano elevata omogeneità e uniformità nelle dimensioni delle particelle della fase dispersa. In particolare è possibile variare le dimensioni delle nanoparticelle al variare del carico di fase dispersa.

In collaborazione con l'Università ungherese di Szeged la produzione di nanotubi è stata effettuata mediante il metodo CCVD sfruttando come sorgente di carbonio l'etilene (C₂H₄). Sono state studiate le condizioni necessarie per l'ottenimento di alte rese accompagnate da alta qualità dei nanotubi prodotti. La caratterizzazione effettuata, principalmente mediante le tecniche di diffrazione di raggi X e di microscopia elettronica in trasmissione, ha dato risultati interessanti sia in termini di resa che di qualità dei CNT (omogeneità di diametro dei nanotubi, figura 1).

In collaborazione con l'Università di Roma è stato avviato uno studio delle condizioni di sintesi CCVD per l'ottenimento di nanotubi di carbonio a numero di pareti variabile. Risultati preliminari indicano che le dimensioni delle particelle di catalizzatore influenzano il numero

di pareti del nanotubo. Inoltre, misure HREM forniscono informazioni interessanti sul meccanismo di crescita dei nanotubi.

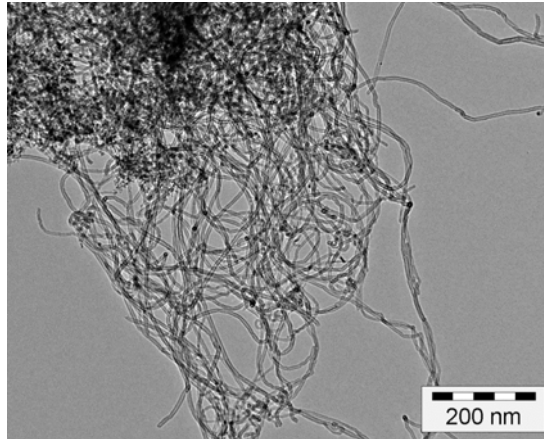


Figura 1. Immagine TEM che mostra un esempio di nanotubi di carbonio che crescono dal catalizzatore dopo il processo CVD.

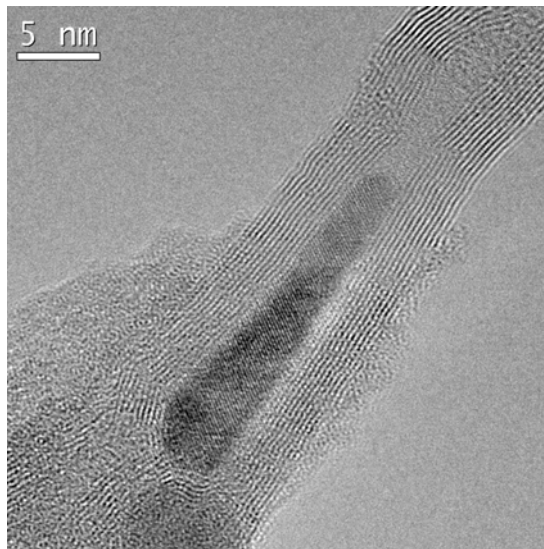


Figura 2. Immagine HREM che mostra un nanotubo a parete multipla (MWCNT) che si forma dal catalizzatore durante il processo CVD.

Riferimenti

1. Casula M.F., Loche D., Marras S., Paschina G., Corrias A.; *Langmuir*, 2007, 23, 3509-3512

SULFUR HEXAFLUORIDE: A POWERFUL ^{19}F NMR SPY FOR PROBING SYSTEMS IN SOLUTION

L. Fusaro⁽¹⁾, E. Locci⁽¹⁾, A. Lai⁽¹⁾ and M. Luhmer⁽²⁾

(1) Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Cagliari
Cittadella Universitaria di Monserrato, S.S. 554 (Bivio per Sestu), 09042 Monserrato (CA), Italy
lucafusaro@hotmail.com

(2) Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de RMN Haute Resolution - CP 160/08
50 av. F.D. Roosevelt, 1050 Bruxelles, Belgium
michel.luhmer@ulb.ac.be

The chemical shift of ^{129}Xe is exquisitely sensitive to the xenon environment and, therefore, ^{129}Xe is used as a monatomic spin-spy for characterizing systems in gas, liquid or solid states. The major drawbacks of ^{129}Xe are its extremely long longitudinal relaxation time in diamagnetic environments and its rather poor NMR sensitivity. This usually prevents quantitative interpretation of the integrals and severely limits the scope of feasible NMR experiments.

This communication reports on the interest of sulfur hexafluoride (SF_6) in the framework of the spin-spy methodology. The inclusion of SF_6 within the cavity of cucurbit[6]uril, cryptophane A and E, α -cyclodextrin and wheat nonspecific lipid transfer protein (LTP) were studied and their major results are presented.

Sulfur hexafluoride comes forward as a versatile and informative spin-spy molecule for probing systems in solution notably because (i) its detection limit by ^{19}F NMR reaches the μM range with standard equipments, (ii) integral measurements allow to quantify the amount of SF_6 in solution, and (iii) chemical shift, diffusion, longitudinal relaxation time as well as intermolecular Overhauser effect measurements can be used for characterizing the system under study.

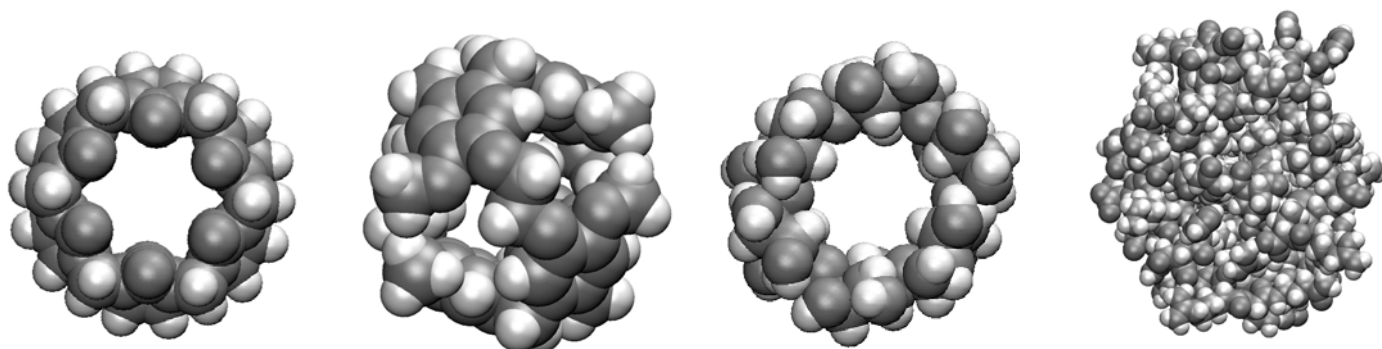


Figure 1. Representation of cucurbit[6]uril, cryptophane-A, α -cyclodextrin and wheat nonspecific LTP.

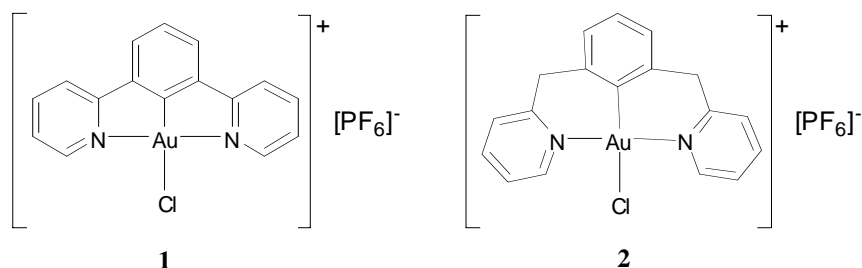
COMPLESSI NCN DI ORO(III) CON LEGANTI Pincer AROMATICI CON GRUPPI PIRIDILICI

Giuseppe Andrea Alesso;¹ Sergio Stoccoro;¹ Giovanni Minghetti;¹ Maria Agostina Cinellu;¹ Antonio Zucca;¹ Mario Manassero²

¹Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, via Vienna 2, 07100 Sassari Indirizzo, giuseppealesso@tiscali.it

²Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica, Università di Milano, Centro CNR, via Venezian 21, 20133 Milano

I complessi organometallici con leganti pincer, descritti dalla formula generale ECE, dove E indica un atomo neutro donatore di due elettroni, sono composti versatili che ultimamente stanno attirando molto interesse, specialmente nei campi della catalisi e della scienza dei materiali.¹ I leganti pincer aromatici che hanno due gruppi con atomi donatori come N, O, P o S in posizione *meta*, permettono la chelazione del centro metallico accrescendo la stabilità del legame M-C grazie alla formazione di metallacikli a 5 o 6 termini in cui il legante si comporta come monoanionico terdentato donatore di sei elettroni. I complessi pincer quadrato planari della triade Ni(II), Pd(II) e Pt(II) risultano essere tra i più stabili. Nonostante l'ampio interesse attorno ai complessi pincer di tipo NCN, i corrispondenti derivati di Au(III) sono molto rari.² Seguendo il nostro interesse riguardo complessi di tipo pincer³, riportiamo la preparazione di alcuni complessi di Au(III) con leganti pincer recanti gruppi piridinici, attraverso due vie di sintesi e cioè ciclometallazione diretta e transmetallazione via mercuriali. I nuovi derivati pincer sono stati ottenuti come sali degli anioni $[\text{AuCl}_4]^-$ o $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, poco solubili nei comuni solventi organici, da cui per metatesi sono stati ottenuti anche quelli con l'anione $[\text{PF}_6]^-$, decisamente più solubili



Tutti i complessi sono stati caratterizzati per via spettroscopica e analitica. Le strutture a raggi X dei complessi **1** e **2** confermano le formulazioni proposte. Alcuni aspetti della reattività di questi derivati pincer cationici rispetto a leganti fosfinici e sali d'argento saranno riportati. A differenza degli analoghi complessi di Pd(II) e Pt(II), i derivati pincer di Au(III) sono cationici: questo potrà essere sfruttato in reazioni catalitiche come l'idroarilazione di alchini dove è richiesto un acido di Lewis carbofilico *soft*. Uno studio preliminare sull'attività catalitica di **1** è attualmente in corso.

Riferimenti

- [1] a) Albrecht, M.; van Koten, G., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3750. b) van der Boom, M.E.; Milstein, D., *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1759.
- [2] Bonnardel, P.; Parish, R.V.; Pritchard, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3185.
- [3] a) Soro, B.; Stoccoro, S.; Minghetti, G.; Zucca, A.; Cinellu, M.A.; Gladiali, S.; M. Sansoni and Manassero, M., *Organometallics*, **2005**, *24*, 53-61.
- [4] Reetz, M.T.; Sommer, K., *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3485.

ACETILAZIONE DEL GLICEROLO SU CATALIZZATORI SOLIDI ACIDI

E. Usai; D. Meloni; R. Monaci e V. Solinas

*Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Cagliari, Cittadella Universitaria di
Monserrato, SS per Sestu, 09042, Cagliari, email: elisabetta.usai@unica.it*

La crescente produzione di biodiesel, come combustibile prodotto a partire da fonti rinnovabili, porta ad una sovrapproduzione di glicerolo, sottoprodotto obbligato. È perciò sempre più urgente individuare nuovi sbocchi di utilizzo per il glicerolo affinché la sua valorizzazione possa contribuire a migliorare l'impatto economico del processo di produzione del biodiesel, evitando nel contempo le problematiche relative al suo smaltimento [1-2]. La nostra ricerca è focalizzata sullo studio della trasformazione del glicerolo in alcuni "fine chemicals" impiegando catalizzatori solidi acidi e basici e biocatalizzatori. In questa comunicazione vengono presentati i risultati ottenuti nello studio della reazione di esterificazione selettiva del glicerolo con acido acetico per la preparazione delle acetine. La monoacetina, la diacetina e la triacetina vengono impiegate come solventi, plasticizzanti, agenti gelatinizzanti in esplosivi, nell'industria delle vernici, alimentare e cosmetica, nella fabbricazione dei filtri delle sigarette. Le acetine sono prodotte industrialmente per esterificazione del glicerolo con acido acetico, anidride acetica o entrambe ad una temperatura compresa fra i 120-150 °C. L'obiettivo è stato quello di sintetizzare una serie di catalizzatori eterogenei aventi una diversa struttura ed acidità, ed individuare fra questi, il miglior solido acido in termini di stabilità, attività catalitica e selettività verso i prodotti di interesse, le acetine. La reazione di esterificazione è stata condotta su catalizzatori microporosi come la MCM-22 ed ITQ-2 (allumino-silicati) e su solidi mesoporosi come la SBA-15, contenente alluminio oppure funzionalizzata con il gruppo solfonico. La MCM-22 ed l'ITQ-2 sono state sintetizzate a partire dallo stesso precursore, preparato usando silice ed alluminio sodico, come fonti rispettivamente di silicio ed alluminio, ed esametilenammina come agente strutturante [3]. La calcinazione del precursore a 550°C porta alla formazione della MCM-22. Se però il precursore viene trattato con il trimetilammonio cloruro, sottoposto ad un trattamento in bagno ultrasuoni e successivamente calcinato a 500 °C, si ottiene l'ITQ-2. La sintesi del solido Al-SBA-15 è stata effettuata seguendo la procedura del rif. [4]. Infine, i catalizzatori mesoporosi solfonati sono stati sintetizzati per co-condensazione del tetraetilortosilicato e del 3-(mercaptopropil)-trimetossisilano in presenza del template Pluronic 123 ed H₂O₂ in condizioni acide [5].

I catalizzatori sono stati caratterizzati tramite ICP, XRD, FTIR, TGA, adsorbimento d'azoto e microcalorimetria. Le prove catalitiche, effettuate in fase liquida in un range di temperatura tra 40 e 100 °C, sono state condotte in un reattore batch (50 ml). I prodotti di reazione sono stati analizzati tramite gas-cromatografia e identificati alla gas-massa.

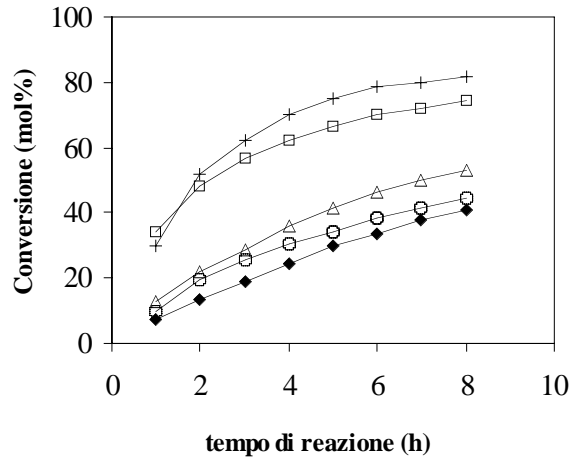


Figura 1. Conversione del glicerolo in funzione del tempo di reazione in assenza di catalizzatore (◆) e sui catalizzatori a diversa struttura: MCM-22 (□), ITQ-2 (Δ), Al-SBA-15 (○) e SBA-15-SO₃H (+).
 $m_{\text{cataliz}} = 0.06 \text{ g}$; $T_{\text{reaz}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; glicerolo (mol%)/acido acetico (mol%) = 1:3.

Come si evince dalla Fig. 1, sebbene l'esterificazione avvenga anche in assenza di catalizzatore, tutti i campioni mostrano attività catalitica con valori di conversione del glicerolo superiori rispetto a quelli ottenuti nella prova termica. Il catalizzatore con le migliori prestazioni catalitiche in termini di conversione è il solido mesoporoso solfonato (SBA-15-SO₃H). Questo può essere attribuito alla più alta area superficiale di questo materiale mesoporoso solfonato (1028 m² g⁻¹) rispetto agli altri catalizzatori ($\approx 500\text{-}600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), nonché alla sua maggiore acidità. I valori di selettività ai prodotti, molto simili per tutti i catalizzatori provati, indicano che questo parametro non è influenzato né dalla struttura né dalla acidità del catalizzatore.

Sul miglior catalizzatore è stato poi fatto lo studio dell'influenza del rapporto molare fra glicerolo ed acido acetico (1:3, 1:6, 1:9), della velocità di agitazione e della temperatura (40, 60, 80 e 100°C) ed è stata determinata l'energia di attivazione. Il più alto valore di conversione del glicerolo, è stato ottenuto con il rapporto molare glicerolo/acido acetico =1:9. Per quanto riguarda i prodotti, alle più basse concentrazioni di acido acetico (glicerolo/acido acetico =1:3) e dopo 1 h di reazione, è stata osservata la seguente distribuzione: 88% di monoacetina, 12% di diacetina e 0% di triacetina, mentre dopo 24 h di reazione, la percentuale di diacetina aumenta (52%), e comincia a formarsi la triacetina (4%). La quantità di quest'ultime cresce ulteriormente (fino al 66 % di diacetina e 17% di triacetina), quando vengono usate le più alte concentrazioni di acido acetico (glicerolo/acido acetico =1:9). La conversione e la distribuzione dei prodotti sembrano non essere influenzate dalla velocità di agitazione. L'aumento di temperatura aumenta la selettività verso la triacetina. I risultati ottenuti indicano che mentre la conversione è influenzata dalla presenza e dal tipo del catalizzatore, la selettività ai prodotti è invece dipendente dalle condizioni di lavoro.

Riferimenti

1. *La chimica e l'industria*, Gen./Feb. 2007, 1, 114.
2. McCoy M., *Chem. Eng. News*, 2005, Feb. 16.
3. Rubin M.K, Chu P., *US Patent* 4 954 325, 1990.
4. Shuo W. *et al.*, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 486.
5. Margolese D. *et al.*, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2448

POLIMERI CONDUTTORI A BASE TIOFENICA RECANTI SOSTITUENTI DIIMMINICI

Giovanni Casu¹; Serafino Gladiali¹; Paola Manca¹; Maria Pilo¹; Gavino Sanna¹; Roberta Scanu¹;
Renato Seeber²; Nadia Spano¹; Chiara Zanardi²; Antonio Zucca¹.

¹Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, via Vienna 2, 07100, Sassari,
paolamanca@uniss.it

²Dipartimento di Chimica, Università di Modena e Reggio Emilia, via Campi 183, 41100, Modena

I polimeri conduttori organici costituiscono una nuova classe di materiali che, grazie alle loro proprietà innovative, hanno trovato largo impiego in vari settori tecnologici, come nel campo delle batterie ricaricabili, nei dispositivi OLED, elettrocromici e fotovoltaici (OPV)¹, nella protezione dalla corrosione, in dispositivi biomedici (muscoli artificiali)² e nella catalisi³. Ancora, è possibile elettrodepositare film conduttivi su materiali elettrodici convenzionali, ottenendo nuovi sensori con peculiari proprietà di selettività e di sensibilità. Infatti alcuni di essi sono stati proposti come dei promettenti candidati nel design di biosensori elettrochimici, grazie alla semplicità, rapidità ed economicità di sintesi, alla stabilità all'aria, e alla compatibilità con molecole biologiche in soluzione acquosa⁴.

Il nostro gruppo di ricerca è da anni attivo nella sintesi e caratterizzazione elettrochimica di polimeri conduttori a base tiofenica. In particolare la nostra attenzione è rivolta verso materiali costituiti da un backbone di tipo tertiofenico, che consente la polimerizzazione nelle posizioni 2 e 5, e da unità diimminiche (terpiridine o fenantrolina), che possono consentire la coordinazione con metalli di transizione all'interno del polimero dando origine a metallopolimeri redox, una classe di materiali dalle proprietà estremamente promettenti, ma assai poco esplorate.

Sono quindi state sintetizzate alcune molecole a base tertiofenica recanti frammenti terpiridinici, come la 4'-((2,2':5',2''-tertien-3'-il)metossi)-2,2'-6',2''-terpiridina (**TTT**)⁵ e la 4'-(2,2':5',2''-tertien-3'-etil)-2,2':6',2''-terpiridina (**TAT**)⁶, oppure 1,10-fenantrolinici, come la 2-(2,2':5',2''-tertien-3'-il)-1,10-fenantrolina (**TTF**)⁷, la 5-(2,2':5',2''-tertien-3'-etil)-1,10-fenantrolina (**TAF5**)⁸ e la 4-(2,2':5',2''-tertien-3'-etil)-1,10-fenantrolina (**TAF4**)⁸.

L'elettropolimerizzazione di tali molecole ha originato i corrispondenti polimeri conduttori, poli(TTT), poli(TAT), poli(TTF), poli(TAF5) e poli(TAF4), caratterizzati da proprietà conduttive diverse in funzione della natura del frammento coordinante (terpiridina o fenantrolina) e dello spacer che unisce l'unità coordinante a quella tertiofenica.

I polimeri conduttori così ottenuti sono stati caratterizzati per via elettrochimica e spettroelettrochimica, è stato misurato il loro valore di band-gap, e alcuni di essi sono tuttora oggetto di studi applicativi sia nella realizzazione di sensori per l'elettroanalisi di ioni di metalli di transizione⁹ che come materiali attivi nella costituzione di dispositivi fotovoltaici organici¹⁰.

E' tuttora in fase di studio la coordinazione delle unità monomeriche con opportuni cationi di metalli di transizione quali Ru(II) e Pt(II). L'isolamento di alcuni composti di coordinazione quali il [Pt(TTT)Cl](PF₆), il [Ru(TTT)₂](PF₆)₂ ed il [Ru(TAT)₂](PF₆)₂ ci ha permesso di poter accedere, per elettropolimerizzazione, a materiali ancor più innovativi quali i metallopolimeri redox poli[Pt(TTT)Cl](PF₆)¹¹, poli[Ru(TTT)₂](PF₆)₂¹¹ e la [Ru(TAT)₂](PF₆)₂⁶.

Riferimenti

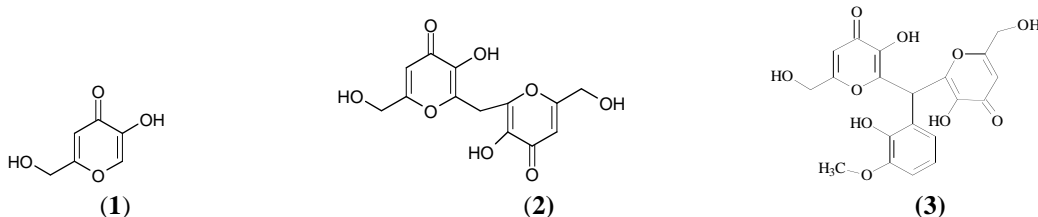
1. Gurunathan K., Vadivel Murugan A., Marimuthu R., Mulik U.P., Amalnerkar D.P., *Mat. Chem. Phys.*, 1999, 61, 173.
2. Huang G.T., *Technology Review*, 2002, 10.
3. Malinauskas A., *Synth. Met.*, 1999, 107, 75.
4. Rahman Md.A., Kumar P., Park D.-S., Shim Y.-B., *Sensors*, 2008, 8, 118.
5. Zanardi C., Scanu R., Pigani L., Pilo M.I., Sanna G., Seeber R., Terzi F., Spano N., Zucca A., *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 4859.
6. Pilo M.I., Casu G., Gladiali S., Manca P., Sanna G., Scanu R., Seeber R., Spano N., Zanardi C., Zucca A., XX Congresso Nazionale di Chimica Analitica, Viterbo (S. Martino al Cimino) 16-20 Settembre 2007.
7. Pilo M.I., Scanu R., Pani M.G., Gladiali S., Panzanelli A., Piu P., Sanna G., Spano N., XIX Congresso di Chimica Analitica, Pula (Cagliari) 11 – 15 Settembre 2005.
8. Cozzula D., Tesi di Laurea in Chimica, Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, A.A. 2006-2007.
9. Daga L., Tesi di Laurea in Chimica, Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, A.A. 2005-2006.
10. Sanna R., Tesi di Laurea in Chimica, Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, A.A. 2006-2007.
11. Pilo M., Scanu R., Manca P., Zucca A., Spano N., Panzanelli A., Piu P., Sanna G., Seeber R., Zanardi C., XXII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana "SCI 2006", Firenze 10-15 Settembre 2006.

KOJIC ACID DERIVATIVES AS IRON (III) AND ALUMINIUM (III) CHELATORS

Joanna Izabela Lachowicz¹

¹ Dip. di Scienze Chimiche, Università di Cagliari, 09042 Monserrato-Cagliari, IT, lachowicz@unica.it

Kojic acid (HKj, **1**) is a 3-hydroxy-4-pyrone derivative produced by *Aspergillus oryzae* with antibacterial and antifungal activities, also used by its lighten skin properties. HKj metal complexes have received large attention for long time to nowadays [1-3]. A binuclear Cu-**1** complex inhibits the catecholase activity and metal complexes of HKj have an interesting medicinal inorganic chemistry [4,5]. Because of the hard nature of its O-donor atoms and the strategic site of its phenol group, HKj is a suitable ligand for iron(III) ions, with excellent chelating properties. In this connection, spectrophotometric studies carried out by Murakami [6] proved that in HKj-iron(III) solutions complexes of different stoichiometries form, also if the pFe^{3+} value ~ 14 prevents its use as iron chelator. Nevertheless, Fox and Taylor [7] synthesized the methylene-bis-6-kojic acid (H_2MbK , **2**) and checked its ability in the intracellular mobilization of ferritin-bound iron(III). A behaviour similar to that of Desferal and Deferiprone was found.



Since no work is reported on iron(III)-**2** complexes, we studied the complex formation of H_2MbK with iron(III) and aluminium(III) using potentiometric, spectrophotometric, ¹H-NMR and crystallographic methods (Figure 1). Furthermore, to increase the lipophilicity of compound **2**, we synthesized a new bis-kojic-like acid with a bridging *o*-vanillin moiety (H_3VbK , **3**).

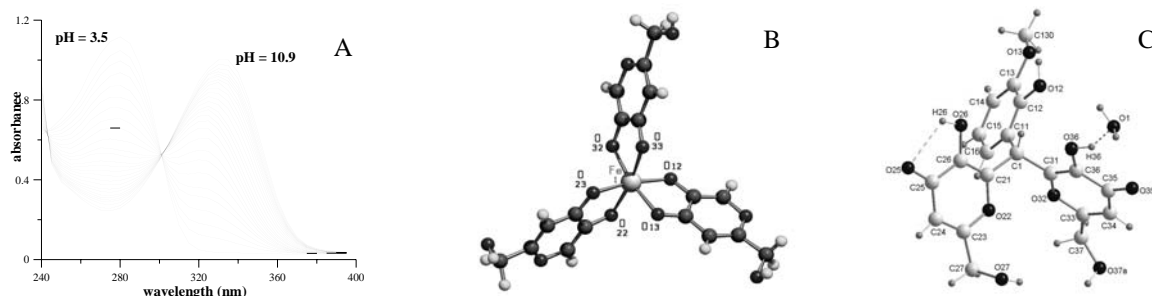


Figure 1. (A) pH-spectrophotometric titration of H_2MbK ; (B) Crystal structure of Fe(III)-HKj₃; (C) Crystal structure of H_3VbK .

Riferimenti

1. B. E. Bryants, W.C. Fernalius, J. Am. Chem. Soc. 76, 5351 (1954).
2. S.M. Reilly, A. Stenson, 235th ACS National Meeting, 2008, New Orleans, USA.
3. A.C. Stenson, E.A. Cioffi, Rapid Comm. Mass Spectrom., 21, 2594 (2007).
4. G. Battaini, E. Monzani, L. Casella, L. Santagostini, R. Pagliarin, J. Biol. Inorg. Chem., 5, 262 (2000).
5. K.H. Thompson, C.A. Batrta, C. Orving, Chem. Soc. Rev., 35, 545 (2006).
6. Y. Murakami, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 679 (1962).
7. R.C. Fox, P.D. Taylor, Bioorg. Med. Chem. Lett., 8, 443 (1998)

EFFETTO DI NUCLEOTIDI INCAPSULATI NELLA FASE CUBICA BICONTINUA DEL SISTEMA MONOLEINA-ACQUA

S. Lampis¹, S. Murgia¹, M. Monduzzi¹

¹ Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Cagliari, S.S 554 Bivio, Sestu 09042, Monserrato (CA), Italia, e-mail: s.lampis@unica.it

La possibilità di proteggere farmaci idrofilici sensibili come nucleotidi e nucleotidi modificati in matrici lipidiche formate da cristalli liquidi, unitamente all'utilizzo di materiali di partenza totalmente biocompatibili come il monogliceride Monooleina (GMO) che forma fasi liquido-cristalline anche a temperatura ambiente, potrebbe costituire una nuova strategia per ottenere formulazioni farmaceutiche innovative.

La scelta dei sistemi a base di GMO è dovuta al loro successo come potenziali carrier di farmaci viste le caratteristiche di biocompatibilità e biodegradabilità degli aggregati che essi formano. Le formulazioni a base lipidica come i liposomi, le emulsioni, le microemulsioni, ed i cristalli liquidi (LC) costituiscono infatti una classe di biomateriali nanostrutturati molto versatile e promettente che può essere facilmente preparata per modulare le proprietà del sistema di drug delivery e le caratteristiche di rilascio del farmaco.

Lo studio dell'incapsulamento nel sistema GMO/acqua dei quattro nucleotidi AMP, UMP, CMP e GMP sotto forma di sali disodici, presi come modelli di farmaci sensibili al degrado biologico e idrofilici, in particolare lo studio del diagramma di fase, della caratterizzazione delle varie fasi LC, della loro stabilità e delle transizioni di fase con il tempo, è stato il fulcro di questo lavoro. I vari sistemi, preparati sempre in ²H₂O, sono stati studiati mediante microscopia ottica in luce polarizzata, diffrazione di raggi X a basso angolo (SAXS) e risonanza magnetica nucleare (NMR), in particolare misure di rilassamento e autodiffusione dei nuclei ³¹P, ²³Na e ²H.

Sulle fasi cubiche sono state misurate le velocità di rilassamento R₁ e R₂, ed i coefficienti di auto-diffusione D dei nuclei ³¹P (Na₂XMP), ²³Na (Na₂XMP) e ²H, dove XMP sono i quattro diversi nucleotidi.

Nello spettro NMR del ³¹P delle fasi cubiche, a circa tre settimane dalla preparazione dei campioni, compare un secondo segnale la cui intensità aumenta nel tempo e che cade a circa 1.5 ppm a campi alti dal segnale del nucleotide. Questo fenomeno è stato osservato in tutti i campioni di fase cubica giroide contenenti AMP, UMP, CMP e GMP e pare maggiormente evidente all'aumentare del contenuto di acqua. Non si presenta invece nei campioni contenenti i nucleotidi modificati idrofobicamente C16-AMP e POPA, per i quali si osserva un singolo segnale del fosforo anche a sei mesi dalla preparazione.

L'origine del suddetto segnale può essere attribuita al fatto che il nucleotide, posto all'interno della fase cubica, subisca una reazione di idrolisi. Infatti, le soluzioni acquose delle basi (~0.2 M) hanno un pH~8-9. L'idrolisi comporta la rottura del legame tra il C₅ dello zucchero ed il gruppo fosfato, con conseguente liberazione del fosfato stesso.

Per confermare questa ipotesi è stata preparata una fase cubica GMO/D₂O/Na₂HPO₄ (30% di D₂O) e anche su di essa sono state effettuate le misure dei coefficienti di diffusione dei nuclei ³¹P (Na₂HPO₄), ²³Na (Na₂HPO₄) e ²H. Il coefficiente di autodiffusione del ³¹P è 0.87*10⁻¹⁰ m² s⁻¹ e valori molto simili vengono misurati per il picco a campi alti nei campioni contenenti le basi nucleotidiche (conservati per più di un mese).

I campioni contenenti i nucleotidi sono quindi stabili per 2-3 settimane, dopodichè inizia un graduale processo di idrolisi che prosegue per diversi mesi finchè non si verifica una transizione da fase cubica isotropa ad una fase birifrangente (esagonale) oppure una separazione in due fasi distinte. Il segnale del ³¹P per i campioni contenenti i nucleotidi mostrano la sovrapposizione di una evidente CSA con il segnale isotropo tipico della fase

cubica. Analogamente un campione cubico contenente il sale Na_2HPO_4 e 30% di D_2O in 4 mesi diventa parzialmente esagonale come dimostrato da microscopia ottica e dall'anisotropia del segnale NMR del ^{31}P . In questo contesto è rilevante il fatto che i due nucleotidi modificati idrofobicamente, C16AMP e POPA, possono essere incapsulati nel sistema GMO/acqua senza alterarne la stabilità. In questo caso le catene idrofobiche si intercalano tra le catene di GMO ed il legame estereo con il gruppo fosfato non risulta forzato, pertanto non si verificano fenomeni di idrolisi.

I fosfati liberi formati come risultato dell'idrolisi sembrano quindi promuovere una transizione cubico-esagonale della fase LC del sistema GMO/acqua.

RICOSTRUZIONE NON DISTRUTTIVA DI PROFILI DI COMPOSIZIONE IN FUNZIONE DELLA PROFONDITÀ DI SUPERFICI COMPLESSE A PARTIRE DA DATI ANGLE-RESOLVED XPS (ARXPS) MEDIANTE IL METODO DELLA MASSIMA ENTROPIA (MEM).

*Mariano Andrea Scorciapino¹, Maura Crobu¹, Gabriele Navarra², Bernhard Elsener^{1,3},
Antonella Rossi¹*

¹ *Dipartimento di Chimica Inorganica ed Analitica, Università degli Studi di Cagliari,
Cittadella Universitaria – S.S.554 bivio Sestu – 09042 Monserrato (CA),*

scor80@hotmail.com - rossi@unica.it

² *Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Cagliari, Cittadella
Universitaria – S.S.554 bivio Sestu – 09042 Monserrato (CA)*

³ *Institute for Building Materials, ETH Zurich, ETH Hönggerberg, CH-8093 Zurich
(Switzerland)*

La conoscenza del profilo di composizione in funzione della profondità della regione superficiale di campioni che presentano strati di spessore dell'ordine di pochi nanometri, è di fondamentale importanza per la ricerca scientifica e lo sviluppo di applicazioni tecnologiche nei campi della microelettronica, della corrosione e della tribologia. I metodi di determinazione dei profili di concentrazione in funzione della profondità, riportati in letteratura, sono distruttivi, come nel caso dell'abrasione ionica, o sono basati su approssimazioni molto forti come ad esempio quella di trascurare la presenza di gradienti di concentrazione o quella di utilizzare i valori di libero cammino medio anelastico degli elettroni calcolati per sostanze pure invece che per i composti che vengono effettivamente attraversati dopo la fotoemissione. Spesso la ricostruzione dei profili di concentrazione in funzione della profondità è limitata a campioni aventi una struttura relativamente semplice costituita cioè da un numero di componenti ≤ 3 e usando valori di IMFP elettronici costanti.

Il profilo di concentrazione in funzione della profondità ricostruito dovrebbe essere coerente con i dati ARXPS acquisiti sul campione in studio. Tuttavia la conversione delle intensità dei segnali XPS (aree sottese ai segnali) in funzione dell'angolo di emissione in dati di concentrazione delle specie chimiche presenti in funzione della profondità è un problema matematicamente "mal posto", il che significa un piccolo errore nei dati può generare un grande errore nei risultati. In altre parole, date le intensità dei segnali XPS in funzione dell'angolo di emissione, possono esistere un gran numero di profili di composizione in funzione della profondità che soddisfano tali dati. L'obiettivo principale di questo lavoro è stato lo sviluppo di un nuovo algoritmo iterativo basato sul metodo della massima entropia (MEM) che permettesse la ricostruzione non distruttiva di profili di composizione in funzione della profondità da misure ARXPS.

Nella prima parte del lavoro sono stati condotti esperimenti numerici su un numero elevato di dati ARXPS generati al computer a partire da profili di composizione in funzione della profondità presi come modello. Sono stati considerati sia dati privi di rumore sia con errore casuale associato. I profili modello erano caratterizzati da un numero massimo di quattro strati e di otto componenti. Il nuovo algoritmo ha permesso la ricostruzione di questi profili con un'accuratezza minima dello spessore degli strati pari a $\pm 20\%$ e della composizione dei singoli strati pari a $\pm 30\%$.

Nella seconda parte, l'algoritmo è stato applicato ai dati reali ARXPS acquisiti sulle leghe NiP che sono altamente resistenti alla corrosione ed all'usura e che presentano pertanto una notevole importanza tecnologica. Le superfici di campioni di Ni-18P depositate

chimicamente senza passaggio di corrente in soluzione e poi polarizzate per via elettrochimica in soluzioni neutre, sono state scelte come esempio di applicazione del nuovo algoritmo ad un caso reale.

I risultati ottenuti applicando il nuovo algoritmo ai dati ARXPS ottenuti sulle leghe dopo polarizzazione potenziostatica suggeriscono la presenza di una struttura a strati all'interfaccia soluzione / lega piuttosto complessa: 1) uno strato superficiale di contaminazione idrocarburica (spessore ca. 1 nm) contenente anche acqua adsorbita, 2) uno strato sottile (ca. 1 nm) di (poli)fosfati di nichel con gradienti di composizione, 3) una regione superficiale della lega arricchita di fosforo (fino a 70 at.% ; spessore pari a ca. 0.7 nm), 4) uno strato con un elevato gradiente di concentrazione del fosforo (da ca. 70 at.% a ca. 20 at.%), 5) la lega di bulk con la sua composizione nominale.

L'insieme delle informazioni acquisite sullo stato chimico dei differenti composti del fosforo e sulla distribuzione delle specie in funzione della profondità ha permesso di concludere che l'elevata resistenza alla corrosione delle leghe NiP potrebbe essere dovuta ad un sottile strato auto-rigenerante di (poli)fosfati di nichel che si forma sulla superficie della lega fortemente arricchita di fosforo rispetto alla composizione media di massa della lega.

Riferimenti

1. Cumpson P.J., in: *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Eds. D. Briggs and J.T. Grant (Surface Spectra and IM Publications, UK, 2003) p. 651.
2. Tougaard S., *Surf. Inter. Anal.*, 1998, 26, 213.
3. Gull S.F., Daniel G.J., *Nature*, 1978, 272, 686.
4. Smith G.C., Livesey A.K., *Surf. Inter. Anal.*, 1992, 19, 175.
5. Opila R.L., Eng J.J.R., *Prog. Surf. Sci.*, 2002, 69, 125.
6. Gries W.H., *Surf. Inter. Anal.*, 1996, 24, 38.
7. Olla M., Navarra G., Elsener B., Rossi A., *Surf. Inter. Anal.*, 2006, 38, 964.
8. Crobu M., Scorciapino M.A., Elsener B., Rossi A., *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 3364.
9. Elsener B., Crobu M., Scorciapino M.A., Rossi A., *J. Appl. Elect.*, 2008, DOI 10.1007/s10800-008-9573-8.
10. Scorciapino M.A., Navarra G., Elsener B., Rossi A., "Non-destructive surface depth profiles from angle resolved XPS data using the Maximum Entropy Method (MEM). I. A new protocol." – in preparation
11. Scorciapino M.A., Navarra G., Elsener B., Rossi A., "Non-destructive surface depth profiles from angle resolved XPS data using the Maximum Entropy Method (MEM). I. Characterization of surface film formed on Ni-18P alloy after polarization in 0.1 M Na₂SO₄." – in preparation.