



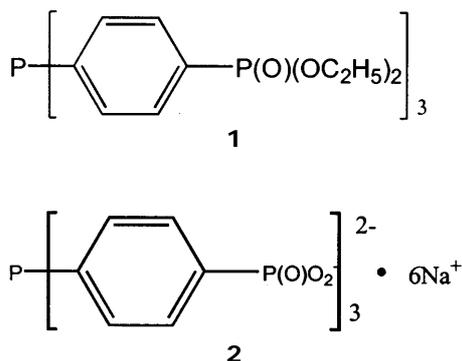
Dalle riviste

a cura di
Lamberto Malatesta



Triarilfosfine solubili in acqua

Viene proposta una via relativamente semplice per ottenere questo tipo di fosfine, che potranno fornire con i metalli di transizione, catalizzatori solubili in acqua.

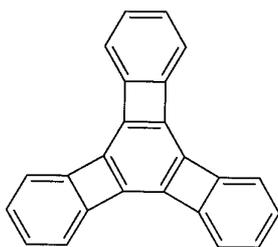


Si prepara in un primo tempo il derivato litiofosfinico HPLi_2 per azione di fosforo rosso in ammoniaca liquida e successiva aggiunta di alcol *tert*-butilico. Facendo reagire il HPLi_2 con *p*-fluorobenzene fosfonato di etile si forma l'estere **1** facilmente idrolizzabile in ambiente acido. Dopo neutralizzazione si ottiene il sale della tris(4-fosfonatofenil)-fosfina, **2**, solubile in acqua.

Chem. Eng. News, 11 settembre 2000, 29.

Conferma del valore dell'entalpia dell'ipotetico cicloesatriene

La maggiore stabilità termodinamica del benzene, confrontata a quella dell'ipotetico 1,3,5-cicloesatriene, con tre doppi legami non interagenti fra loro viene attribuita alla cosiddetta aromaticità. Tuttavia poiché il cicloesatriene non esiste, questo confronto è stato fatto in passato assumendo che la differenza di entalpia cicloesano-cicloesatriene debba essere tre volte quella cicloesano-cicloesene, e si è ottenuto il valore di -84,8 kcal. Si è ora riusciti a preparare il derivato dell'esatriene:



in cui i doppi legami del nucleo centrali sono bloccati dagli anelli ciclobutanici. Il calore di idrogenazione del nucleo

centrale di questo composto opportunamente corretto tenendo conto che il derivato cicloesano che si forma è forzato in posizione planare, anche in quella normale a sedia è di 83-84 kcal, valore estremamente vicino a quello precedentemente calcolato.

K.P.C Vollhardt *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7819.

Anione derivato dall'esanitroisobutene

Erano già noti vari anioni a simmetria planare ternaria, tra cui lo ione NO_3^- e quello derivato dal trimetilenemetano $\text{C}(\text{CH}_2)_3^{2-}$. A questi si aggiunge ora il dianione dell'esanitroisobutene $\text{C}[\text{CH}(\text{NO}_2)_2]_3^-$.

Tuttavia quest'ultimo non è completamente planare, per cause sia steriche che elettrostatiche.

Nel sale di dipotassio per esempio, i 4 atomi di carbonio sono coplanari, ma i gruppi nitrici sono sostanzialmente discosti dal piano. Risulta inoltre che il carbonio centrale reca una carica positiva, mentre i carboni periferici hanno una carica negativa.

V. Khutortesty *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 2545.

Esaazoturoarseniato(V), $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$, un anione straordinariamente ricco in azoto

Per reazione tra esacloroarsenato di tetraarilfosfonio ed eccesso di trimetilsililazide in soluzione di diclorometano si ottiene l'esaazoturoarseniato(V) di tetrametilfosfonio: $[\text{PPh}_4][\text{AsCl}_6] + 6\text{Me}_3\text{SiN}_3 = [\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6] + 6\text{Me}_3\text{SiCl}$ in cristalli incolori. L'analisi strutturale per via roentgenografica rivela la presenza del catione $[\text{PPh}_4]^+$ e dell'anione $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$, in accordo ai risultati degli spettri Raman, IR e NMR. Il composto è abbastanza stabile e esplose solo per *shock* termico. Questa stabilità si spiega considerando che gli ioni $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ sono separati nel cristallo dai voluminosi cationi $[\text{PPh}_4]^+$.

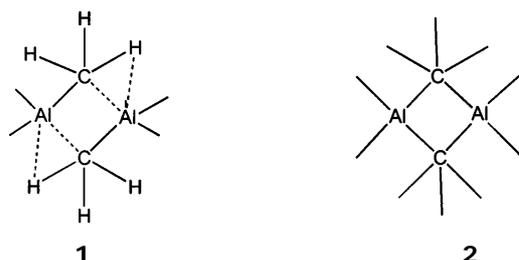
T. M. Klapötke *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 2108.

Struttura del trimetilalluminio dimero

La struttura del trimetilalluminio AlMe_3 , conosciuto da più di cent'anni, non era nota con precisione. Esso, allo stato gassoso, è costituito da un'equilibrio tra la forma monomera e quella dimerica, l'unica che si presenta allo stato solido.

Dall'analisi roentgenografica del cristallo era risultato che vi sono 2 gruppi metilici a ponte e 4 terminali; tuttavia il ponte avrebbe potuto implicare l'idrogeno e il carbonio del gruppo metilico (1) oppure solo il carbonio (2):





Inoltre nel caso (2) i gruppi metilici avrebbero potuto essere *eclipsed* oppure *staggered*.

Ora, da un'analisi per diffrazione neutronica di $\text{Al}_2(\text{CD}_3)_6$, a 4,5 K, è risultata la configurazione (2) con una disposizione simmetrica dei gruppi CH_3 a ponte tra i due atomi di alluminio e una simmetria molecolare C_{2h} . Gli idrogeni di questi gruppi sono pertanto *staggered*.

G.S.M. Grady *et al.*, *Organometallics*, 2000, **19**, 4398.

Acciaio dal recupero dei contenitori di latta

Esigenze ambientali ed economiche richiedono che quasi la metà dell'acciaio prodotto debba essere riciclato. I contenitori di acciaio stagnato (latta) sono presenti in quantità enormi negli scarti domestici, tanto che le direttive dell'Unione Europea richiedono che nel 2001 il riciclo ne sia aumentato di 250 mila tonnellate.

Tuttavia la presenza di stagno in concentrazione superiore allo 0,25% danneggia l'acciaio di riciclo, per cui si richiede un previo trattamento chimico piuttosto costoso. Questo trattamento inoltre produce effluenti dannosi all'ambiente.

Si è ora trovato che l'aggiunta di alluminio all'acciaio contenente stagno ne impedisce la separazione sulla superficie dei cristalli di ferro, causa prima dell'indebolimento dell'acciaio. Si ottiene invece una lega molto resistente con ridotta tendenza alla frattura.

J. Newell, *Chemistry in Britain*, novembre 2000, 19.

Nuovo metodo di preparazione del titanio

Il titanio, costituente abbondante della crosta terrestre (circa l'1%), è un metallo leggero, duro e tenace, molto resistente alla corrosione chimica e biologica, ma ha un uso limitato per il suo alto costo di produzione.

Esso si prepara per via pirometallurgica con il processo Kroll, per riduzione clorurante del diossido TiO_2 , seguita dalla riduzione di TiCl_4 con magnesio, eliminando poi il cloruro di magnesio e l'eccesso di magnesio per distillazione sotto vuoto.

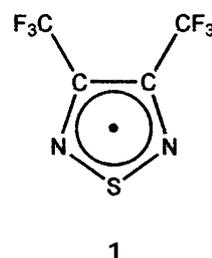
Viene ora proposto un nuovo metodo di preparazione, per riduzione diretta, per via elettrolitica, di TiO_2 . Il diossido, in pastiche, viene posto sul fondo di una cella elettrolitica, che funge da catodo, e che ha come elettrolita CaCl_2 fuso. Sull'anodo di grafite si libera ossigeno mentre, al catodo, il TiO_2 si trasforma in una spugna di titanio metallico assai puro. Si ritiene che per questa via, che potrà forse essere adattata alla preparazione di altri metalli, in particolare di lantanoidi, si possano ridurre i costi di produzione del titanio

di un terzo e in tal modo il titanio entrerebbe in competizione con l'acciaio inossidabile e con le leghe di alluminio.

G. Zheng Chen *et al.*, *Nature*, 2000, **407**, 361.

Nuovo radicale libero eterociclico, termicamente stabile

Il radicale 7π libero, a struttura eterociclica (1) è stato ora isolato per la prima volta per riduzione del catione corrispondente. Esso si presenta come un liquido nero, con una tensione di vapore a 22 °C di 25 mm Hg, temperatura di ebollizione estrapolata 119 °C. Il vapore è azzurro. Il composto liquido (1) allo stato di vapore è paramagnetico; il solido tetramero è diamagnetico. Esso è il primo esempio di radicale paramagnetico allo stato liquido termicamente stabile.



(1) Reagisce con AsF_5 a dare $(1)^+\text{AsF}_6^-$ e con gli alogeni Cl_2 e Br_2 , in quantità stechiometrica, a dare $(1)^+\text{Cl}^-$ e $(1)^+\text{Br}^-$ rispettivamente. È reattivo rispetto all'acqua e all'ossigeno e molto sensibile alla luce.

S. Brownridge *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 3365.

Un fullerene appiattito

È stata determinata per la prima volta via roentgenografia su cristallo singolo, la struttura del derivato fullerenico fluorurato $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$.

Già era noto, dallo spettro ^{19}F NMR, che tutti gli atomi di fluoro di $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ sono legati allo stesso emisfero della gabbia fullerenica ed è ora risultato che questo emisfero è completamente appiattito. Nel centro di questa regione piatta vi è un anello esagonale in cui i legami C-C hanno la stessa lunghezza; si tratta quindi di un anello completamente aromatico ed è la prima volta che sulla superficie fullerenica viene identificato un anello benzenoide. I 18 atomi di fluoro sono disposti come una corona intorno a questo anello esasostituito.

O.V. Boltanina *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3273.

Superossidi sulla superficie di Marte

Sulla superficie di Marte non sono state trovate sostanze organiche e si era fatta l'ipotesi che ciò fosse dovuto alla presenza di ioni superossido O_2^- . Questa ipotesi è stata ora avvalorata. Infatti esponendo dei minerali di composizione simile a quella del suolo di Marte, alle condizioni di temperatura e di atmosfera "marziane", a raggi UV della frequenza con cui questo pianeta viene irradiato dal Sole, si formano con facilità ioni superossido.

A.S. Yen, *Science*, 2000, **289**, 1909.

