



Dalle riviste

a cura di
Lamberto Malatesta



Lo ione $[Cl_4]^+$

Il primo prodotto di ossidazione della molecola di cloro, Cl_2^+ , sinora non ha potuto essere ottenuto in un sistema chimico, ma solo essere osservato in fase gassosa diluita, per mezzo della spettroscopia UV, mentre Br_2^+ , rosso vivo e I_2^+ , blu chiaro, sono note da lungo tempo.

Si è ora tentata l'ossidazione di All_2 , il cui primo potenziale di ionizzazione IP è 11,5 eV usando come ossidante IrF_6 , che ha un'affinità elettronica (EA) di 6,5 eV. Questo in analogia col fatto che PtF_6 (EA 7,0 eV) ossida lo xeno (IP=12,12 eV).

La reazione di ossidazione procede ma non dà luogo allo ione $[Cl_4]^+[IrF_6]^-$, sotto forma di un solido blu stabile sino a -78 °C.

Nonostante questa instabilità termica del derivato di Cl_4^+ , se ne è potuta ottenere la struttura su cristallo singolo ed è risultato che in esso è presente uno ione rettangolare con lati di 194,1 e 293,6 pm rispettivamente.

L'energia ($-\Delta H$) della reazione $Cl_2+Cl_2^+=Cl_4^+$ risulta di oltre 100 kJ. Per azione di ossigeno Cl_4^+ dà luogo a $Cl_2O_2^+$.

S. Sei *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3923.

Composto di alluminio monovalente stabile, analogo ai carbeni

Per riduzione con potassio di $\{HC(CMeNAr)_2\}Al_2$ si ottiene il corrispondente composto, derivato di alluminio monovalente, in cristalli rossi solubili in toluene e benzene.

L'anione $[HC(CMeNAr)_2]^-$ è un bichetoiminato, con $Ar=2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$.

L'analisi ai raggi X indica che il composto è costituito da molecole monomere ben separate tra loro e che non vi sono altri contatti dell'atomo di alluminio, oltre ai due legami agli azoti del bichetoiminato.

Questo derivato di Al possiede quindi un doppietto non legato di elettroni che conferisce all'alluminio carattere di carbene di singoletto.

C. Cin *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4274.

Lo ione radicale S_6^-

È noto che la colorazione azzurra del *Lapis Lazuli* è dovuta all'anione radicale S_3^- e quella dell'ultramarino verde, allo ione radicale S_2^- . È stato ora osservato che lo ione S_6^- , ottenuto nella reazione tra azoturo di tetrafenilfosfonio e solfuro di idrogeno, in presenza di trimetilsililazide, la quale dà luogo a $[PhP]^+[S_6]^-$, cristalli rosso-arancio, di cui si è determinata la struttura ai raggi X. È risultato che lo ione S_6^- , ciclico è caratterizzato da una struttura a sedia con due legami lunghi (263,3 pm) che tengono insieme due unità S_3 , con distanze medie S-S di 206 pm.

Neumuller *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4580.

$[Re(\mu-H)(CO)_4]_6$ e $[Re(\mu-H)(CO)_4]_n$ analoghi del cicloesano e del polietilene

Il frammento $ReH(CO)_4$ può essere considerato isolobale con il metilene di singoletto, talché il composto, già noto, $[Re_2(\mu-H)(CO)_8]$ può considerarsi analogo all'etilene e quelli, pure noti di struttura ciclica $[Re(\mu-H)(CO)_4]_n$ ($n=3,4,5$) analoghi ai cicloalcani isolobali corrispondenti $(CH_2)_n$ ($n=3,4,5$).

Sono ora stati sintetizzati due nuovi composti di questa serie, cioè $Re_6(\mu-H)_6(CO)_{24}$ (1), analogo al cicloesano e il polimero $[Re(\mu-H)(CO)_4]_n$ (2), analogo al polietilene.

L'analogo del cicloesano (1) è stato ottenuto per protonazione dell'anione ciclico $[Re_6(\mu-H)_5(CO)_{24}]^-$, mentre il polimero (2) si forma spontaneamente quando si ponga $[Re_2(\mu-H)_2(CO)_8]$ in soluzione concentrata di THF.

Sia (1) che (2) sono insolubili in tutti i solventi e non si è riusciti ad ottenere i cristalli. Se ne è pertanto determinata la struttura mediante diffrazione ai raggi X su polveri *ab initio*.

G. D'Alfonso *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 4479.

Le zanzare, rese resistenti agli insetticidi, trasmettono la filariosi in modo meno efficace

È stato osservato che le zanzare che trasmettono la filariosi, malattia parassitica tropicale che provoca processi infiammatori del sistema linfatico, sono meno infettive quando diventano resistenti agli insetticidi. La resistenza agli insetticidi, in queste zanzare, è dovuta all'aumento di concentrazione di particolari esterasi, nelle loro ghiandole salivari e nel loro intestino, con conseguente cambiamento nel potenziale redox delle cellule di questi organi. Ora, prima di poter infettare una persona sana, i parassiti ingeriti dalle zanzare, nel loro pasto con sangue di persone malate, vengono in contatto con le ghiandole salivari e con l'intestino della zanzara stessa. Poiché risulta che quanto è maggiore la concentrazione di esterasi tanto minore la capacità infettiva delle zanzare, si deve ammettere che un aumento dell'attività esterasica agisca negativamente sullo sviluppo delle larve della filaria.

J. Hemingway *et al.*, *Nature*, 2000, **407**, 961.

Nitrazione degli alcani a temperatura moderata

La nitrazione degli alcani che si compie in fase gassosa, con acido nitrico, a temperatura elevata, comporta sempre una frammentazione parziale dell'alcano. Viene ora proposto per essa un nuovo procedimento che usa come catalizzatore *N*-idrossaftalimide e come nitrante una miscela NO_2+O_2 a 70 °C. Per questa via, dal cicloesano si ottiene il 70% di nitrocicloesano e 30% nitrato di cicloesile, oltre a poco cicloesano. Con le paraffine normali si ottengono miscele, così l'esano dà il 54% di una miscela di 2 e 3-nitroesani. nelle isoparaffine l'atomo di





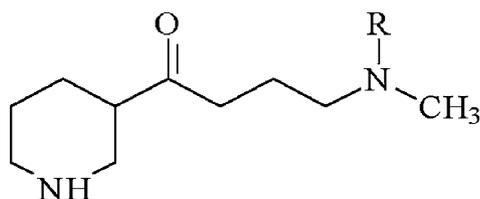
Attualità

carbonio terziario risulta il più attivo, così l'isobutano dà il 56% di 2-metil-2nitropropano.

Y. Ishii *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 222.

Metabolita della nicotina possibile precursore di un cancerogeno

Nel metabolismo della nicotina nell'uomo è stato riscontrato l'amminochetone (1) dove R=H



Questa sostanza è un noto precursore di un carcinogeno nitroso (R=NO). La nitrosilazione può facilmente avvenire nei polmoni dei fumatori, dove la concentrazione di NO è elevata, in seguito alla risposta infiammatoria dei tessuti. Questo spiegherebbe la ragione dell'alta frequenza del cancro polmonare nei fumatori. La trasformazione dell'amminochetone nel nitroso derivato cancerogeno non è però ancora stata dimostrata nell'uomo.

Chem. Eng. News, ottobre 2000, 33.

Speranza di evitare la caduta dei capelli provocata dai chemioterapici

La maggior parte dei chemioterapici usati come farmaci antitumorali induce, come effetto secondario, la caduta dei capelli. Ciò avviene in quanto questi farmaci agiscono uccidendo le cellule in stato di suddivisione e le cellule dei follicoli sono fra queste. Si è perciò cercato di rendere le cellule follicolari meno suscettibili ai chemioterapici, inibendone temporaneamente le divisioni. Ciò si è ottenuto sintetizzando un composto che blocca l'enzima necessario perché avvenga la divisione stessa. Questo composto, sperimentato sui topi, impedisce nel 50% dei casi la perdita del pelo.

S.T. Davis, *Science*, 2001, **291**, 134.

Sempre più nere le previsioni sul clima della Terra

Un gruppo di 500 scienziati sponsorizzato dall'Organizzazione Meteorologica Mondiale ha prodotto una relazione sul cambiamento del clima terrestre, dovuto all'attività umana. L'aumento della temperatura media di 0,6 °C, avvenuta negli ultimi 50 anni, ha già fatto diminuire la copertura nevosa e l'estensione dei ghiacci nell'emisfero australe del 10-15% e lo spessore del ghiaccio nel Mare Artico del 40%. L'aumento di temperatura previsto per il 2100 è di 1,4-5,8 °C anziché di 1-3,5 °C ipotizzati solo 5 anni orsono. Un aumento di 2 °C darà luogo ad una temperatura media della terra maggiore di quella avutasi nei 2 milioni di anni precedenti. Per effetto dell'aumento si avranno precipitazioni più abbondanti alle alte e medie latitudini, con molte

devastanti e inondazioni e il livello dei mari aumenterà di decine di centimetri costringendo allo spostamento miliardi di persone dalle aree costiere e dal delta dei grandi fiumi. Nelle zone tropicali aride o semiaride si avrà invece un aumento della siccità, nonostante queste disastrose prospettive solo la Germania e l'Inghilterra hanno rispettato il protocollo di Kioto, riducendo, sia pure di solo poche unità per auto l'emissione di gas di serra.

B. Hileman, *Chem. Eng. News*, 20 Gennaio 2001, 9.

La pianta che appetisce l'arsenico

La felce *Pteris vittata* estrae l'arsenico dal terreno e lo accumula nelle foglie. Nei terreni comuni, contenenti circa 6 ppm di arsenico, ne assorbe circa 300 volte di più delle normali piante e ne può assimilare sino a contenerne il 2,3%. Inoltre si è osservato che un'aggiunta di 100 ppm di arsenico al terreno fa aumentare la biomassa di questa felce del 40%. Se si tiene conto che questa pianta perenne cresce in qualunque terreno velocemente e rapidamente si propaga, la si potrà prendere in considerazione per sanare i terreni contaminati da arsenico.

L.Q. Ma *et al.*, *Nature*, 2001, **409**, 579.

Usi del mercurio nel mondo

La società nordamericana Holtrachem ha chiuso nel settembre dello scorso anno il proprio impianto soda-cloro ad amalgama ed ha posto sul mercato 130 tonnellate di mercurio che sono state esportate in India. Gli ambientalisti indiani e americani hanno denunciato il fatto – in sé perfettamente legale – come "commercio di materiale tossico" (*toxic trade*), in quanto un paese come gli USA, che conosce la pericolosità del metallo e tende a limitarne l'uso, lo avrebbe esportato in un paese dove le leggi sono in questo campo molto più permissive. D'altra parte nel 1999 sono state prodotte da miniere 1.800 tonnellate di mercurio e, in assenza del mercurio di riciclo USA, gli importatori indiani avrebbero attinto a questa fonte. Il consumo di mercurio in Usa da più di 2.000 ton/anno nel 1985 è sceso nel 1998 a 300 ton/anno, per termometri, per lampade fluorescenti e nelle otturazioni dei denti. Nei paesi in via di sviluppo, invece, il mercurio si usa, oltre che negli impianti cloro-soda, nella metallurgia dell'oro, nelle batterie, in alcuni farmaci e cosmetici e nei pesticidi, tutti impieghi che sono proibiti o limitati nei paesi più industrializzati.

J. Johnson, *Chem. Eng. News*, 5 febbraio 2001, 21.

Pioggia di metano su Titano?

Titano, che è il satellite maggiore di Saturno, ha un'atmosfera di azoto e metano. Spesso su Titano si osservano nubi che coprono circa lo 0,3% della sua superficie e che spariscono in tempi dell'ordine delle ore. Si avanza l'ipotesi che queste nubi siano di metano ghiacciato e che esse diano luogo a piogge di metano.

L'atmosfera di Titano assomiglierebbe così da un punto di vista dinamico a quella della Terra.

C.A. Griffith *et al.*, *Science*, 2000, **290**, 509.

