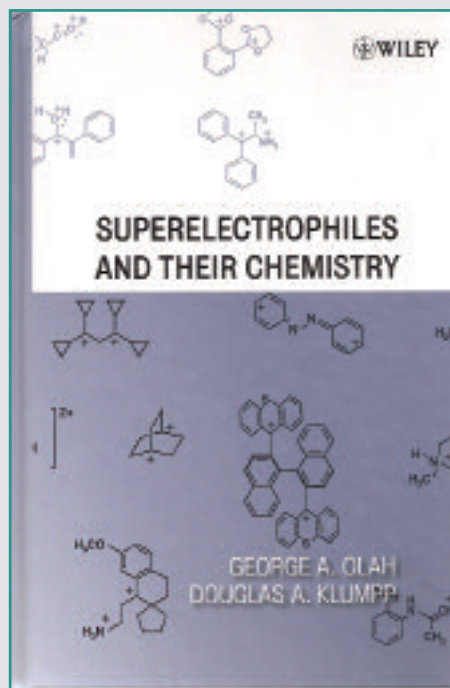


SUPERELECTROPHILES AND THEIR CHEMISTRY

G.A. Olah, D.A. Klumpp
Wiley
Pag. 301,
rilegato,
65,95 sterline



Il concetto di composti elettrofili, "che cercano gli elettroni", e nucleofili, "che cercano i nuclei", si può far risalire ai lavori di Lapworth del 1925 e successivamente di Ingold. L'esistenza di elettrofili a base carbonio o carbocationi, risale al 1901, quando fu descritta la ionizzazione del trifenil-metil-alcool in acido solforico concentrato e di trifenil-metil-cloruro con alluminio e cloruro di stagno. Da allora la conoscenza dei composti elettrofili e dei relativi risvolti applicativi si è ampliata grazie al lavoro di numerosi autori quali: Meerwein, Ingold, Hughes, Whitmore, Roberts, Winstein, Schleyer e altri. L'utilizzo di studi cinetici, stereochimici e di tecniche di indagine strumentale ha permesso di individuare numerosi elettrofili organici monocationici come intermedi di reazione. Fu George Olah, uno degli autori di questo libro, che scoprì nel 1960 un metodo per preparare e studiare carbocationi persistenti e a vita lunga, tramite il quale fu possibile dar corpo a diverse ipotesi avanzate nel passato e gettare le premesse per lo sviluppo delle conoscenze attuali in questo settore. Per queste scoperte Olah ricevette il premio Nobel nel 1994.

L'esistenza e la persistenza di elettrofili e carbocationi dipende dalla loro forza intrinseca e dalle caratteristiche del mezzo. I solventi con

debolissimo carattere nucleofilo sono i più indicati per formare e studiare elettrofili forti. Questi solventi hanno caratteristiche fortemente acide e sono quindi caratterizzati dalla presenza di basi coniugate (nucleofili) debolissime. Queste sono le semplici premesse a partire dalle quali gli autori di questo libro introducono il concetto di attivazione superelettrofila.

Le conoscenze sugli elettrofili forti, si sono sviluppate quasi parallelamente, per le ragioni citate sopra, alle conoscenze sui superacidi. Gillespie propose per primo la definizione di superacido di Brønsted per quegli acidi più forti di H_2SO_4 concentrato al 100%, o, in altri termini, per quegli acidi la cui costante di Hammett è $\text{H}_0 \leq -12$. Analogamente Olah propose la definizione di superacido di Lewis per gli acidi di Lewis più forti di AlCl_3 anidro. Tra i nucleofili deboli, basi coniugate di acidi forti o superacidi si possono citare: anioni borato, come l'anione di Meerwein BF_4^- (base coniugata di un importante superacido: $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$), la base di Wittig $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ e più recentemente $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ e $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$ e gli anioni di Olah SbF_6^- o $\text{SbF}_6^-(\text{SbF}_5)_n$. Mentre l'esistenza di elettrofili e carbocationi monocationici è nota dagli inizi del secolo scorso, l'esistenza di elettrofili organici multicationici, dicationici e tricationici, è stata scoperta più recentemente, grazie all'impiego di mezzi superacidi. L'elevata attività di questi composti ha portato all'introduzione del concetto di attività superelettrofila, proposto da Olah nel 1970.

I superelettrofili sono stati classificati in: gitonici (cariche vicine) e distonici (cariche lontane). Nei superelettrofili distonici i centri che portano le cariche positive sono distanziati per la presenza di due o più atomi di carbonio o eteroatomi, mentre nei superelettrofili gitonici le due cariche sono più ravvicinate. Un'ulteriore classificazione è stata utilizzata per caratterizzare i superelettrofili gitonici in:

- geminali, quando le due cariche sono localizzate sullo stesso atomo;
- vicinali, quando sono localizzate su due atomi adiacenti;
- 1-3, quando le cariche sono su due atomi distanziati tra loro dalla presenza di un atomo intermedio.

Benché l'attivazione superelettrofila sia stata osservata più frequentemente in mezzi superacidi, esistono anche esempi di intermedi superelettrofili formati in altre condizioni, ad esempio in sistemi enzimatici, in zeoliti o in reazioni in fase gassosa.

La reattività dei superelettrofili ha mostrato risultati interessanti soprattutto per l'attivazione di legami particolarmente disattivati, quali i legami σ e π di alcani e areni elettrone-deficienti.

Il libro di Olah e Klumpp, dopo alcuni capitoli generali, dedicati a considerazioni introduttive, ai metodi per lo studio e la generazione dei superelettrofili e alla caratterizzazione strutturale, muove alla descri-

zione più dettagliata delle caratteristiche e delle proprietà dei composti superelettrofili, passando in rassegna i vari termini della classificazione citata sopra.

A circa quarant'anni di distanza dall'introduzione del concetto di superelettrofilo, questo libro razionalizza le relative conoscenze, ordinandole in uno schema logico e di facile utilizzo per i ricercatori,

i tecnici e gli studenti interessati ad approfondire questo argomento. I vari capitoli sono arricchiti da un ampio corredo di riferimenti bibliografici che permettono di verificare i dettagli teorici e/o sperimentali per tutti gli esempi citati.

Giuseppe Bellussi

TRATTAMENTI DELLE ACQUE REFLUE

*L. Bonomo
McGraw-Hill
Pag. 648,
brossura,
37 euro*



L'autore raccoglie in questo volume la sua lunga esperienza nel settore della depurazione delle acque reflue, intendendo fornire uno strumento introduttivo ma completo per la conoscenza sia dei processi di base che regolano la depurazione delle acque, sia delle tecniche utilizzate nei vari impianti di trattamento. Partendo dai diversi aspetti dei processi depurativi, un capitolo introduttivo è dedicato all'analisi delle caratteristiche qualitative degli scarichi, non solo in termini di contenuto di sostanza organica e nutrienti, ma anche di inquinanti sia organici che inorganici. Si passano poi ad esaminare i trattamenti biologici alla base del controllo dei livelli di azoto, fosforo e BOD. Una parte

importante del volume è dedicata alla trattazione delle varie tipologie degli impianti, senza però soffermarsi troppo sugli aspetti progettuali, ma sempre riferendosi ai processi depurativi come, ad esempio, i processi a fanghi attivi per la rimozione della sostanza organica e dei composti dell'azoto e del fosforo.

Sono, inoltre, descritti anche gli impianti a biomassa adesa sia in termini progettuali che di prestazioni. In particolare, per i vari impianti è trattato il problema della misura e gestione delle portate, l'impostazione dei cicli di trattamento in relazione agli obiettivi di qualità che si vogliono raggiungere, con particolare riferimento anche al problema della localizzazione degli impianti.

Alcuni capitoli del volume sono dedicati alle operazioni di pretrattamento meccanico, alle tecniche di sedimentazione, coagulazione, flocculazione e flottazione dei reflui, nonché alle problematiche di aerazione.

Per quanto riguarda i trattamenti, oltre alla descrizione dei processi a fanghi attivi sopracitati per la rimozione del BOD, sono descritti i processi con reattori a membrana e i processi in sequenza di fase che comportano l'impiego di biomasse adese.

Nella descrizione dei processi anaerobici viene affrontato il problema della produzione di biogas ed effettuato un bilancio energetico di tutto il ciclo depurativo. Un importante capitolo è dedicato ai trattamenti naturali "estensivi", basati anche sulla fitodepurazione; viene sottolineata l'importanza dei sistemi di affinamento e disinfezione delle acque, anche in relazione alle aumentate esigenze di depurazione sia nell'ottica del riutilizzo della risorsa idrica che di una politica più generale di protezione ambientale. In relazione alle tecniche di disinfezione, viene discusso l'uso di agenti chimici, quali l'ipoclorito di sodio, e fisici, come i raggi UV. Vengono infine illustrate le caratteristiche dei fanghi e le problematiche relative al loro trattamento e smaltimento, dando così una visione completa di tutta la filiera costitutiva del sistema depurativo. La lettura di questo volume è pertanto consigliata non solo a chi si avvicina per la prima volta all'argomento, ma anche a coloro che già operano nel settore e desiderano avere un quadro esauriente ed aggiornato delle problematiche che sono alla base della depurazione.

Nicola Cardellicchio