
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIOVANNI BATTISTA BONINO, GIANFRANCO FABBRI

Spettri ultrarossi di aldeidi adsorbite su silice-allumina (considerazioni riassuntive)

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.5, p. 218–221.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_5_218_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Spettri ultrarossi di aldeidi adsorbite su silice-allumina (considerazioni riassuntive)*^(*). Nota di GIOVANNI BATTISTA BONINO e GIANFRANCO FABBRI, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

Precedenti lavori [2] [3] di questo Centro riguardano lo spettro ultrarosso di assorbimento dell'acetaldeide e dell'acroleina allo stato adsorbito su catalizzatore di silice-allumina. Vogliamo riprendere in questa Nota i risultati ottenuti nei citati lavori e discutere brevemente in base a nuovi risultati sperimentali emersi dallo studio nello spettro ultrarosso di due altre aldeidi, una satura ed una insatura, e cioè la aldeide butilica e la aldeide crotonica.

Gli spettri sono stati registrati con le tecniche descritte in precedenti Note [1] [2] [3]. La silice-allumina era un prodotto della Davison Chemical al 75 % di SiO_2 e 25 % di Al_2O_3 . Abbiamo esaminato nella zona compresa fra 5,5 e 7,5 μ gli spettri delle aldeidi acetica e butilica, dell'acroleina e dell'aldeide crotonica adsorbite su silice-allumina, attivata come descritto nella letteratura riportata in [2] e [3]. La forte diffusione provocata dal campione alle basse lunghezze d'onda e la intensa banda della silice-allumina con massimo intorno ai 9,3 μ , che per gli spessori a noi necessari produceva un totale assorbimento già a 8 μ , non ci hanno permesso di ampliare ulteriormente la zona spettrale. Ma nella zona che abbiamo potuto esaminare cadono le oscillazioni di valenza $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$ dei composti da noi studiati, e perciò l'indagine, anche entro i detti limiti, ha già la possibilità di giungere a qualche conclusione.

In Tabella I sono riportate le frequenze dei massimi degli assorbimenti sulle aldeidi esaminate allo stato gassoso e, accanto, le frequenze osservate per gli stessi composti adsorbiti sulla silice-allumina. In fig. 1 sono riportate schematicamente le posizioni degli assorbimenti rilevati su sostanze gassose e sulle stesse adsorbite. Nel caso dell'aldeide acetica adsorbita si osserva, per effetto dell'adsorbimento, uno sdoppiamento della banda che nel gas libero risulta invece semplice, ed uno spostamento verso le più alte lunghezze d'onda. Se da un lato questo spostamento può interpretarsi con l'ipotesi di interazioni con l'adsorbente, dall'altro lo sdoppiamento della banda potrebbe anche suggerire che le interazioni avvengano secondo due differenti meccanismi.

Ordinariamente si considera che l'attività della silice-allumina sia riferibile alla presenza alla sua superficie di due tipi di centri acidi, uno del

(*) Lavoro eseguito dal Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 9 novembre 1963.

tipo di Lewis e l'altro del tipo di Brönsted [4]. Ad alta temperatura o in condizioni di completa disidratazione prevarrebbero i centri di tipo Lewis, mentre per idratazione questi centri si trasformerebbero, almeno parzialmente, in centri di Brönsted. In condizioni non estreme ci si dovrebbe attendere quindi sulla superficie del catalizzatore la contemporanea presenza dei due tipi di centri.

TABELLA I.

COMPOSTO	Allo stato Gasoso ν (cm ⁻¹)			Adsorbite ν (cm ⁻¹)		
Aldeide acetica	1750 (1730) (1720)			1695	1630	
Aldeide butilica	1745			1709	1634	
Acroleina	1733	1714	1625	1710	1678	1620
Aldeide crotonica	1727	1709	1645	1701	1667	1626

Interpretando lo sdoppiamento della banda C=O osservata nella acetaldide adsorbita come dovuto a due tipi di differenti interazioni, e cioè con i centri del tipo Lewis e del tipo Brönsted, ci si dovrebbe attendere che al variare delle condizioni (temperatura o pressione) la intensità relativa delle due componenti non rimanga costante. Ed abbiamo invero osservato sperimentalmente, una forte diminuzione di intensità al diminuire della pressione del gas della componente a più bassa lunghezza d'onda rispetto all'altra. Il comportamento spettroscopico dell'acetaldide adsorbita è d'altra parte confermato ed in accordo con quello dell'aldeide butilica (Tabella I, fig. 1). In questo caso si osserva nel composto adsorbito la scissione in due componenti della banda originariamente semplice [5], e una variazione delle intensità relative all'aumentare della temperatura. Le aldeidi non sature da noi esaminate (acroleina ed aldeide crotonica) mostrano invece in questa zona, sotto forma adsorbita, tre bande, una delle quali, quella a più forte lunghezza d'onda, assai complessa ed allargata (Tabella I, fig. 1). Una maggior complessità si ritrova pure negli spettri di queste aldeidi non sature allo stato gassoso con la presenza di due componenti C=O, che potrebbero attribuirsi alla coesistenza di due forme isomere nel gas [3] [6] [7] ⁽¹⁾ e la comparsa della banda verosimilmente riferibile alle oscillazioni C=C (cfr. fig. 1 e Tabella I).

(1) Secondo la letteratura [5] [8] lo spettro della crotonaldeide allo stato gassoso mostrerebbe una banda C=O semplice. I nostri spettri ci hanno al contrario mostrato questa banda risolta in due componenti (cfr. Tabella I e fig. 1). R. MECKE [9] ha osservato la stessa banda su composto allo stato liquido scissa in più componenti.

Uno sdoppiamento analogo sarebbe quindi prevedibile pure su composti adsorbiti in seguito alla presenza delle due forme isomere. La osservazione

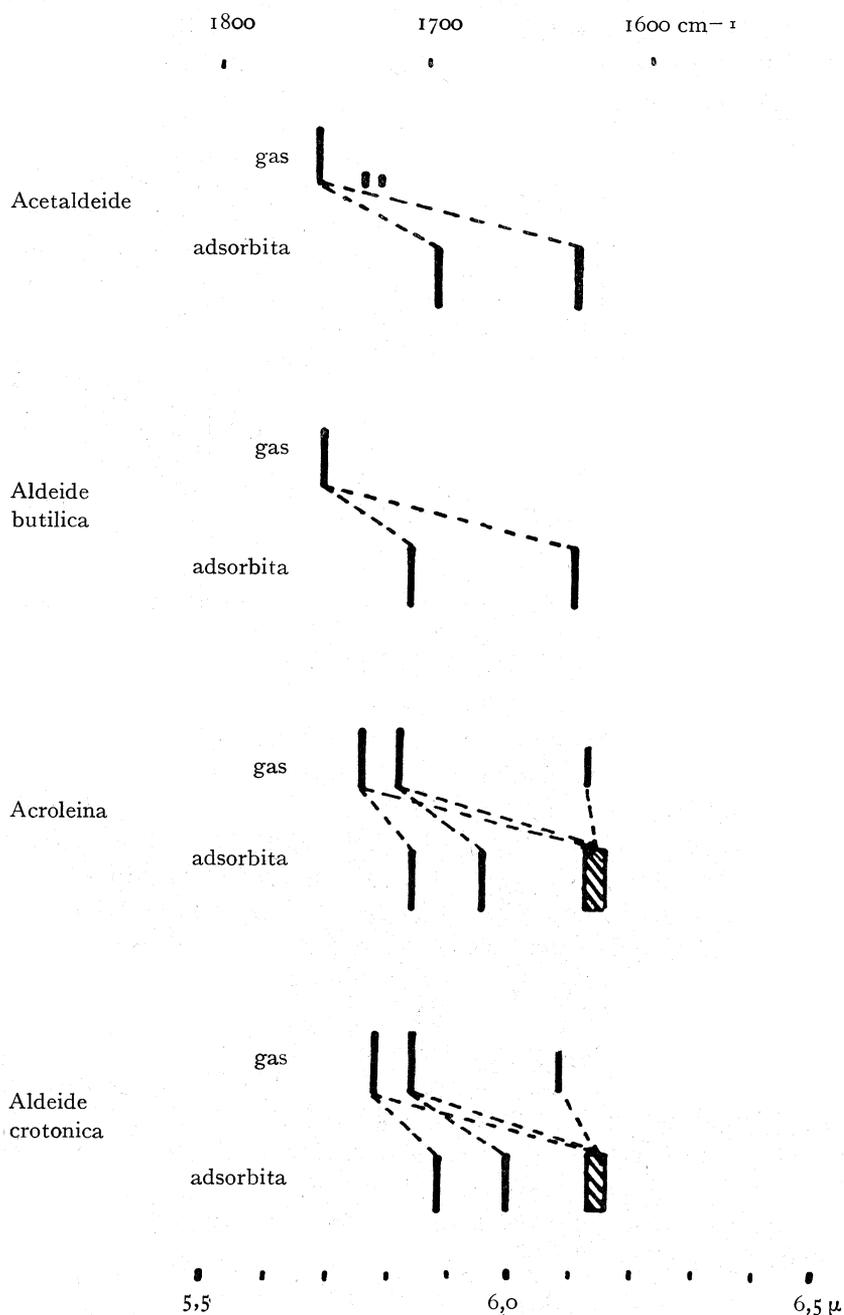


Fig. 1. - Posizioni degli assorbimenti nei composti esaminati. Nel caso di composti allo stato adsorbito la lunghezza dei tratti non corrisponde alle intensità degli assorbimenti giacché queste intensità sono largamente dipendenti dalle condizioni di esperienza (temperatura e pressione).

della Tabella I della fig. 1 ci mostra che questa previsione ottiene conferma sperimentale. In corrispondenza di ogni componente C=O rilevata su composti saturi adsorbiti abbiamo osservato sulle aldeidi non sature, sempre adsorbite, la comparsa di gruppi di bande, e precisamente di un doppietto in luogo della banda semplice a più bassa lunghezza d'onda rilevata sulle aldeidi sature, e di un assorbimento complesso ed assai allargato in luogo della componente a più alta lunghezza d'onda.

Sembrerebbe quindi di dover ammettere che il doppietto corrisponda, per ogni aldeide non satura, ad oscillazioni di legami C=O delle due forme isomere adsorbite su di un tipo di sito della silice-allumina, mentre le oscillazioni C=O delle molecole adsorbite sull'altro tipo di sito e le oscillazioni C=C darebbero luogo al largo e complesso assorbimento a più alta lunghezza d'onda.

Desideriamo infine notare che le componenti C=O riferibili a molecole di aldeidi adsorbite si ritrovano sempre spostate verso più alte lunghezze d'onda rispetto a quelle osservate sui gas liberi. Ciò potrebbe indicare che nell'assorbimento il gruppo C=O viene modificato nel senso di una diminuzione del suo ordine di legame. La perturbazione apportata dall'adsorbimento ai gruppi C=O non risulta equivalente nei due meccanismi di adsorbimento su diversi siti del catalizzatore. Le componenti C=O risultanti nei due casi sono infatti nettamente distanziate tra loro.

Ringraziamo il dott. A. Bertoluzza per la collaborazione offerta nella esecuzione della ricerca.

Per la rilevazione degli spettri gli Autori si sono valse dello spettrografo Leitz dell'Istituto Chimico G. Ciamician dell'Università di Bologna, diretto dal prof. G. Semerano, e di quello in dotazione alla Facoltà di Agraria dell'Università Cattolica del S. Cuore a Piacenza.

Gli Autori sono grati al prof. G. Semerano per l'ospitalità concessa.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. BONINO, O. SALVETTI, G. FABBRI, « Ann. Chim. », 52, 828 (1962).
- [2] G. FABBRI, F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 52, 1327 (1962).
- [3] G. FABBRI, A. BERTOLUZZA, G. FARNÈ, in corso di stampa.
- [4] Cfr. ad esempio, P. H. HEMMETT, *Catalysis*, vol. 7, p. 1, Reinhold, N.Y. (1960).
- [5] D. COOK, « J. Am. Chem. Soc. », 80, 49 (1958).
- [6] H. MACKLE, L. E. SUTTON, « Trans. Faraday Soc. », 47, 691 (1951).
- [7] J. LAMB, « Z. Elektrochem. », 64, 135 (1960).
- [8] W. F. FORBES, R. SHILTON, « J. Am. Chem. Soc. », 81, 787 (1959).
- [9] R. MECKE, D.M.S. Spectral Cards n. 5171, Verlag Chemie, Weinheim (1959).