
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA
BONINO, GIANFRANCO FABBRI

Spettri ultrarossi di acetonitrile adsorbito su cloruro di alluminio

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.5, p. 222–225.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_5_222_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 acetonitrile adsorbito su cloruro di alluminio* (*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA BONINO e GIANFRANCO FABBRI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Nel quadro delle ricerche in corso presso questo Centro Studi sull'adsorbimento di gas su superfici solide catalitiche, abbiamo esaminato gli spettri ultrarossi di vapori di acetonitrile adsorbiti su cloruro di alluminio.

Gli spettri sono stati registrati con le tecniche descritte in precedenti Note [1]. Il cloruro di alluminio sul quale venivano poi adsorbiti i vapori di acetonitrile, era sublimato sotto vuoto nella cella stessa, e quindi immediatamente posto a contatto con il gas.

In fig. 1 è riportato lo spettro dell'acetonitrile gascoso, alla tensione di vapore saturo, e, accanto, quello della stessa sostanza adsorbita su cloruro di alluminio anidro alla pressione di 1 mm di Hg. In Tabella I sono riportate

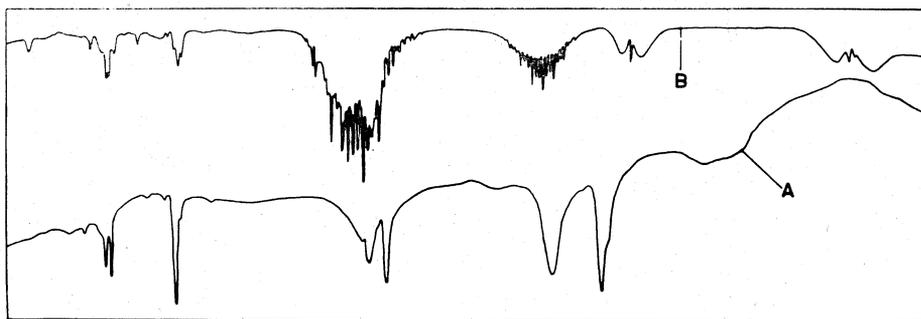


Fig. 1.

A) Spettro ultrarosso dell'acetonitrile adsorbito su cloruro di alluminio.

B) Spettro ultrarosso dell'acetonitrile gascoso puro alla pressione di saturazione.

le frequenze dei massimi di assorbimento dell'acetonitrile gascoso fra 2 e 15 μ da noi osservate, in buon accordo con quelle riportate in letteratura [2], ed accanto quelle dell'acetonitrile adsorbito su AlCl_3 .

Lo spettro ultrarosso della molecola di acetonitrile adsorbita su AlCl_3 mostra che le frequenze relative alle oscillazioni di valenza, simmetrica e antisimmetrica, dei legami CH, e quelle relative alla deformazione, simmetrica e antisimmetrica, dei CH_3 , e alla oscillazione *rocking* del CH_3 , si spostano verso le più basse frequenze rispetto a quelle della sostanza non adsorbita, mentre le frequenze delle oscillazioni di valenza riferibili ai legami CC e CN si spostano verso le frequenze più alte.

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

(**) Nella seduta del 9 novembre 1963.

TABELLA I.

	CH ₃ CN gasoso	CH ₃ CN adsorbito su AlCl ₃
ν_1 oscillazione di valenza simmetrica del C—H	2954 cm ⁻¹	2932 cm ⁻¹
ν_2 oscillazione di valenza C≡N	2270 »	2310 »
ν_3 oscillazione simmetrica di deformazione del CH ₃	1385 »	1358 »
ν_4 oscillazione di valenza C—C	919 »	958 »
ν_5 oscillazione di valenza antisimmetrica dei C—H	3006 »	3004 »
ν_6 oscillazione antisimmetrica di deformazione del CH ₃	1440 »	1408 »
ν_7 oscillazione <i>rocking</i> CH ₃	1045 »	1030 »

Il comportamento della oscillazione di valenza CN, osservato già da altri Autori [3] [8] su composti di interazione fra nitrile ed accettori di elettroni di tipo Lewis, si discosta dal comportamento più generale presentato dall'adsorbimento di sostanze caratterizzate da un gruppo cromoforo a doppio legame (ad esempio il gruppo C=O aldeidico) per le quali si osserva un abbassamento della frequenza del gruppo, in seguito all'adsorbimento.

Ricordiamo a questo proposito le considerazioni di T. L. Brown e M. Kubota [3 *d*] che mostrano, in base ad una analisi semplificata delle coordinate normali del composto di addizione SnCl₄·2CH₃CN, un aumento della costante di forza del legame C≡N del nitrile alifatico, in seguito alla complessazione.

Ai fini di orientare ulteriori indagini abbiamo tentato di schematizzare le cose nel modo seguente. Responsabili della interazione acetoneitrile-cloruro di alluminio sono verosimilmente i due elettroni di non legame σ dell'azoto (che agisce da elettrone donatore) e l'orbitale non occupato di valenza dell'alluminio (che agisce da elettrone accettore). L'interazione CH₃CN—AlCl₃ può essere allora espressa, in accordo con la ipotesi di Mulliken [4] sulla interazione di questo tipo nei composti molecolari di addizione, come risonante fra le due strutture (I) e (II):



Per la molecola di acetoneitrile si possono scrivere le strutture in risonanza:



in cui la I prevale sulla II [5].

Per effetto dell'adsorbimento si può prevedere un aumento del contributo della forma iperconiugata II in quanto l'azoto funge da donatore di elettroni.

Uno spostamento della risonanza nell'acetone nitrile adsorbito verso la forma iperconiugata II, rende conto, almeno qualitativamente, degli spostamenti osservati sulle frequenze ν_1 , ν_3 , ν_5 , ν_6 e ν_7 verso le più basse frequenze (i CH risultano meno fortemente legati rispetto alla molecola non adsorbita), ed in particolare fa prevedere la possibilità di un aumento della frequenza ν_4 , conseguente al maggior carattere di doppio legame fra gli atomi di carbonio.

Sfuggirebbe però ad una tale interpretazione la spiegazione dello spostamento della frequenza nitrilica ν_2 verso le più alte frequenze, nella specie adsorbita. Se però si considera la situazione degli orbitali di legame σ dell'azoto, (assunto come asse z l'asse ternario della molecola) essa è rappresentabile mediante gli orbitali ibridizzati digonali, così esprimibili nel caso in generale:

$$\psi_{N:} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_z$$

$$\psi_{N \rightarrow c} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_z.$$

Per $a^2 = 1$ si ottiene $\psi_{N:} = s$ e $\psi_{N \rightarrow c} = p_z$; la coppia di elettroni di non legame σ (che l'azoto utilizza nella interazione con l'orbitale vacante dell'alluminio) è situata sull'orbitale atomico di tipo s , mentre il legame σ C—N è formato, sull'azoto, dall'orbitale atomico p_z , occupato da un solo elettrone. In questo caso gli orbitali σ dell'azoto sono orbitali atomici puri s e p_z , e per essi si ha minima sovrapposizione [6]. Per $a^2 = 1/2$, entrambi gli orbitali $\psi_{N:}$ e $\psi_{N \rightarrow c}$ diventano uguali e del tipo digonale sp . Per essi si ha la massima sovrapposizione possibile [6]. La situazione degli orbitali σ dell'azoto nella molecola di acetone nitrile non adsorbita si può pensare intermedia ai due casi limiti ora citati e caratterizzata dal fatto che si hanno tre elettroni su due orbitali di tipo diverso (s e p_z).

Durante l'adsorbimento dell'acetone nitrile su $AlCl_3$ si forma un nuovo legame azoto-alluminio, che si può rappresentare, mediante le forme (I) e (II) in risonanza fra loro. Nella forma (II) l'azoto impegna un elettrone con l'atomo di alluminio e quindi sarebbero da considerare due soli elettroni sugli orbitali s e p_z , formanti i legami. La nuova sistemazione elettronica permette allora all'azoto di ibridizzare gli orbitali nel senso di formare gli ibridi digonali sp ($a^2 = 1/2$) di massima sovrapposizione; ciò comporta un rafforzamento del legame azoto-alluminio e di quello σ azoto-carbonio. In conseguenza del rafforzamento di quest'ultimo legame si potrebbe spiegare l'aumento della frequenza della oscillazione $C \equiv N$ osservata sul nitrile adsorbito. Queste considerazioni si accorderebbero con i risultati della analisi strutturale mediante i raggi X sul complesso, isoelettronico al nostro sistema, $R-C \equiv \overset{+}{N} - \overset{-}{B}Cl_3$ [7], per il quale sono stati osservati i valori degli angoli di legami \widehat{CCN} e \widehat{CNB} uguali a 180° (essi possono essere spiegati solo in base alla formazione degli ibridi σ sull'azoto, da noi ipotizzati) ed un accorciamento della distanza CN nel nitrile

complessato rispetto a quello libero. Esse poi sono anche in accordo con le considerazioni di W. Gerrard e coll. [3 *c*] intese a spiegare il comportamento della frequenza ν_{CN} nei complessi dei nitrili con BCl_3 [v. anche 8].

Ringraziamo il dott. G. Farnè, Aiutante di Laboratorio a contratto presso il Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R., per l'aiuto prestato nella esecuzione della parte sperimentale.

Per la rilevazione degli spettri ultrarossi gli Autori si sono valse degli spettrografi Leitz dell'Istituto Chimico G. Ciamician dell'Università di Bologna e dell'Istituto di Chimica della Facoltà di Agraria dell'Università Cattolica del Sacro Cuore di Piacenza. Gli Autori sono grati al prof. G. Semerano per l'ospitalità concessa.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. BONINO, O. SALVETTI e G. FABBRI, « *Annali Chimica* », 52, 828 (1962); G. FABBRI e F. GESMUNDO, « *Annali Chimica* », 52, 1327 (1962).
- [2] I. NAKAGAWA, T. SHIMANOUCI, « *Spectrochim. Acta* », 18, 513 (1962) e la bibliografia ivi riportata.
- [3] *a*) H. J. COERVER, C. CURRAN, « *J.A.C.S.* », 80, 3522 (1958); *b*) Y. N. TEREININ, W. FILIMINOV, D. BYSTROV, « *Z. Elektrochem.* », 62, 180 (1958); *c*) W. GERRARD, M. F. LAPPERT, H. PYSZORA, J. W. WALLIS, « *J. Chem. Soc.* », 2182 (1960); *d*) T. L. BROWN, M. KUBOTA, « *J.A.C.S.* », 83, 4176 (1961); *e*) H. B. BRUNE, W. ZEIL, « *Z. Naturforsch.* », 16 a, 1251 (1961); « *C.A.* », 56, 11085 *h* (1962).
- [4] R. S. MULLIKEN, « *J.A.C.S.* », 72, 600 (1950); 74, 811 (1952); « *J. Phys. Chem.* », 56, 801 (1952); « *Rec. trav. chim.* », 75, 845 (1956).
- [5] L. PAULING, *La natura del legame chimico*, Ed. Ital., Roma 1961, p. 288.
- [6] C. A. COULSON, *La Valenza*, Ed. Zanichelli, Bologna 1955, p. 197.
- [7] J. L. HOARD, J. B. OWEN, A. BUZZEL, O. N. SALMON, « *Acta Cryst.* », 3, 130 (1950).
- [8] Devesi aggiungere a queste citazioni anche quella dell'interessante lavoro di V. N. FILIMONOV e D. S. BYSTROV (« *Opt. i Spekr.* », 12, 66-72 (1962)) di cui siamo venuti a conoscenza dopo la correzione delle prime bozze di queste Nota.