
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIANFRANCO FABBRI,
GIOVANNI FARNÈ

Spettri ultrarossi di cloruro di acetile adsorbito su cloruro di alluminio cristallino

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.4, p. 481–484.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_4_481_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 cloruro di acetile adsorbito su cloruro di alluminio cristallino* (*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIANFRANCO FABBRI e GIOVANNI FARNÈ, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

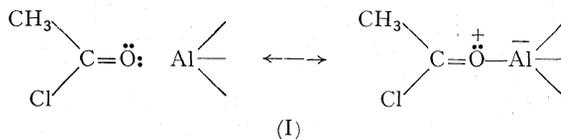
A proseguimento delle ricerche spettroscopiche di gas adsorbiti sulle superfici di solidi [1, 2, 3, 4, 5, 6], esaminiamo in questa Nota gli spettri ultrarossi del cloruro di acetile gasoso adsorbito su AlCl_3 .

Gli spettri sono stati registrati secondo le tecniche descritte nelle precedenti Note.

In fig. 1 sono riportati le intensità relative degli assorbimenti osservati nella zona delle oscillazioni di valenza CO e CCl dello spettro del cloruro di acetile sia gasoso libero sia adsorbito su AlCl_3 in varie condizioni sperimentali; è riportato inoltre l'andamento della frequenza di un assorbimento rilevato intorno a 490 cm^{-1} probabilmente riferibili secondo D. Cook [7] allo ione $(\text{AlCl}_4)^-$.

Si osserva che mentre il gas libero mostra un assorbimento semplice nella zona carbonilica (fig. 1 *a*), il cloruro di acetile adsorbito su cloruro di alluminio fornisce varie bande ben risolte, di intensità variabile a seconda delle condizioni di esperienza. Lo spettro di fig. 1 *b* si riferisce in particolare al solido in equilibrio con il gas alla pressione di 10^{-1} tor dopo contatto di 100 ore alla pressione di saturazione. Le figg. 1 *c*, *d*, *e* si riferiscono a spettri registrati in condizioni di vuoto più spinto, come specificato nella figura stessa.

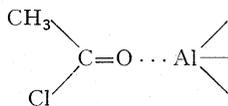
La componente CO a 1635 cm^{-1} , in accordo con le assegnazioni di vari Autori sugli spettri di composti di addizione di CH_3COCl e AlCl_3 [7, 8, 9], SbCl_5 [10], GaCl_3 [10], TiCl_4 [9, 11] e con le nostre precedenti osservazioni relative alla frequenza del carbonile di gas adsorbiti su solidi [2, 3, 4, 5], può essere attribuita a cloruro di acetile gasoso interagente con la superficie del solido tramite il gruppo carbonilico. La diminuzione della frequenza da 1822 cm^{-1} nel gas [12] a 1635 cm^{-1} nella specie adsorbita, può essere attribuita alla interazione fra l'ossigeno carbonilico e l'atomo di alluminio in superficie secondo lo schema di risonanza



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

(**) Nella seduta dell'11 aprile 1964.

o più semplicemente, con un unico simbolo



(II)

Al procedere della evacuazione osserviamo una diminuzione progressiva della intensità di questa banda (fig. 1 *b*, *c*, *d*, *e*).

Una seconda componente compare a 2195 cm^{-1} (fig. 1 *b*) e in alcune condizioni di esperienza (fig. 1 *c*, *d*) si osserva sugli spettri un'altra componente a 2295 cm^{-1} ; queste due bande cadono in una zona spettrale caratteristica

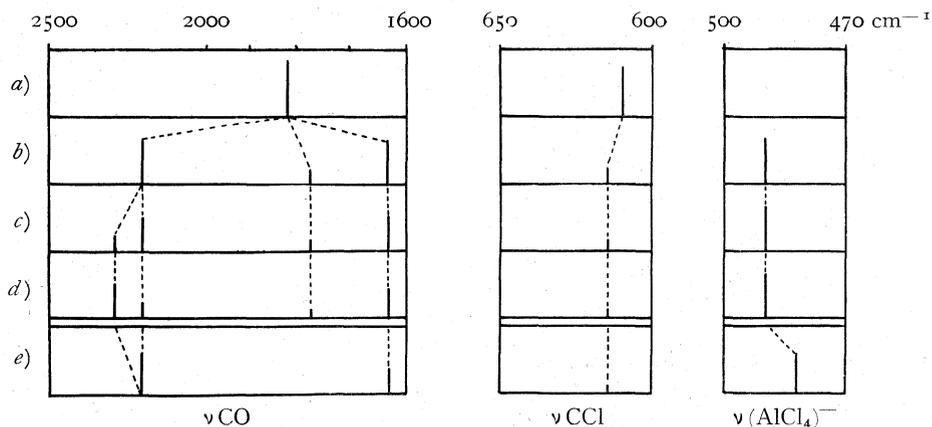


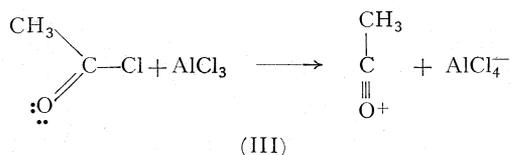
Fig. 1. - Spettri ultrarossi di:

- a) Cloruro di acetile gasoso libero;
- b) Cloruro di acetile adsorbito su AlCl_3 a 10^{-1} tor;
- c) Cloruro di acetile adsorbito su AlCl_3 a 10^{-2} tor;
- d) Cloruro di acetile adsorbito su AlCl_3 a 10^{-4} tor;
- e) Cloruro di acetile adsorbito su AlCl_3 a 10^{-5} tor.

delle oscillazioni di valenza dei tripli legami. Recentemente D. Cook [10] studiando i composti di addizione fra CH_3COCl e acidi di Lewis, ha attribuito la oscillazione νCO a circa 2300 cm^{-1} allo ione acetilico complessato $(\text{CH}_3\text{CO} \cdots \text{MX}_n)^+$ e la oscillazione νCO a circa 2200 cm^{-1} allo ione acetilico $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ non complessato.

Osserviamo che è condizione necessaria alla formazione di un triplo legame nella molecola la linearità della molecola stessa, tale da permettere una ibridizzazione digonale dei legami σ del carbonio, con conseguente formazione di due legami π fra loro coincidenti per risonanza. I nostri dati spettrali, pertanto, suggerirebbero la possibilità di formazione di ioni acetilico, in

seguito ad adsorbimento di cloruro di acetile sul catalizzatore, secondo la reazione



A conferma di questa ipotesi osserviamo negli spettri di fig. 1 *b, c, d* la comparsa a 490 cm^{-1} di una larga intensa banda, complessa nella zona delle più alte frequenze, probabilmente attribuibile in accordo con D. Cook [7] e con le osservazioni Raman di H. Gerding e H. Houtgraaf [13] ad una vibrazione dello ione $(\text{AlCl}_4)^-$.

Lo sdoppiamento a 2195 e 2295 cm^{-1} che in alcune condizioni sperimentali si osserva (fig. 1 *c, d*) per l'assorbimento riferibile alla oscillazione CO dello ione acetilico, può essere interpretato ammettendo l'esistenza di due forme diverse di comportamento fra ione e superficie del catalizzatore, e ciò in stretta analogia con il comportamento dello stesso ione, osservato da D. Cook [10] nei composti di addizione con acidi di Lewis, come precedentemente riportato.

Desideriamo osservare che questa forma dello ione acetilico adsorbito in superficie dal solido mostra analogie di comportamento con la molecola isoelettronica dell'acetonitrile pure adsorbito. Osservammo infatti in una precedente Nota [6] un aumento della frequenza CN dell'acetonitrile per effetto dell'adsorbimento e ciò fu da noi riferito ad una variazione dello stato di ibridizzazione σ dell'azoto verso la forma digonale nella molecola adsorbita con conseguente rafforzamento del legame σ azoto-carbonio. D. Cook [10] per rendere conto dell'aumento delle frequenze CO e CN dello ione acetilico e dell'acetonitrile complessati con acidi di Lewis invoca effetti di massa e di accoppiamento di vibrazioni fra il legame carbonilico e nitrilico da un lato e quello di interazione con la molecola dell'acido dall'altro. Desideriamo notare che se da un lato questi effetti possono concorrere a spiegare gli aumenti di frequenza osservati, dall'altro solo una analisi completa delle oscillazioni normali del sistema può permettere di valutarne l'entità, mentre l'ipotesi di una variazione di ibridizzazione è la sola in grado di spiegare la diminuzione della lunghezza del legame CN del nitrile complessato rispetto a quello libero, diminuzione osservata roentgenograficamente da J. Hoard e coll. nel caso di $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ [14].

Gli spettri di fig. 1 *c, d* mostrano che in determinate condizioni di esperienza coesistono le due forme dello ione acetilico caratterizzate dalle bande a 2295 e 2195 cm^{-1} . In condizioni di più spinta evacuazione (fig. 1 *e*) si osserva sugli spettri la comparsa della sola componente a circa 2200 cm^{-1} e il fenomeno è accompagnato da una modificazione della banda dello ione $(\text{AlCl}_4)^-$ la quale si sposta da 490 a 482 cm^{-1} .

La componente CO a 1780 cm^{-1} , la più vicina in posizione a quella registrabile sul cloruro di acetile gasoso libero, è di intensità rapidamente decrescente al procedere della evacuazione (fig. 1 *b, c, d*) fino ad annullamento

nelle condizioni più spinte (fig. 1 e) e può essere riferita a molecole di cloruro di acetile poco impegnate con la superficie del catalizzatore o disposte in uno strato superiore al primo.

Notiamo infine uno spostamento della banda riferibile alla oscillazione CCl da 608 a 612 cm^{-1} passando da cloruro di acetile libero [12] a cloruro di acetile adsorbito. Questa banda nelle diverse condizioni di adsorbimento è assai debole e diminuisce progressivamente di intensità al procedere della evacuazione, in analogia con la banda CO a 1635 cm^{-1} . Si potrebbe attribuire tale banda principalmente ad una oscillazione di valenza CCl della molecola da cloruro di acetile adsorbito secondo lo schema (I) e caratterizzata da un assorbimento CO a 1635 cm^{-1} .

I dati spettrali da noi registrati ci hanno quindi mostrato la possibilità di tre diverse ipotesi circa il meccanismo di adsorbimento (chemiadsorbimento) del cloruro di acetile sul cloruro di alluminio: un primo meccanismo riferibile ad una interazione fra ossigeno carbonilico e superficie del catalizzatore; un secondo che modifica più profondamente il sistema e si concreterebbe nel trasferimento di un atomo di cloro dalla molecola adsorbita al cloruro di alluminio solido con formazione di ione acetilico; un terzo riferibile a deboli interazioni probabilmente con formazione di un secondo strato adsorbito.

In base a queste ipotesi discuteremo in prossime Note alcune particolari caratteristiche di reattività del cloruro di acetile in presenza di cloruro di alluminio come catalizzatore.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interesse e i consigli di cui ci è stato prodigo durante l'esecuzione del presente lavoro; ringraziamo pure il prof. Giovanni Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico G. Ciamician dell'Università di Bologna, per averci gentilmente concesso l'uso di apparecchiature in dotazione a detto Istituto.

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. B. BONINO, G. FABBRI (in corso di stampa).
- [4] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI, G. FARNÈ (in corso di stampa).
- [5] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI, G. FARNÈ (in corso di stampa).
- [6] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO, G. FABBRI (in corso di stampa).
- [7] D. COOK, «Can. J. Chem.», 37, 48 (1959).
- [8] A. N. TEREININ, T. N. FILIMINOV, D. S. BYSTROV, «Izvestia Akad. Nauk SSSR Sez. Phys.», 22, 1100 (1959).
- [9] D. CASSIMATIS, B. P. SUSZ, «Helv. Chem. Acta», 44, 943 (1961) e bibliografia ivi riportata.
- [10] D. COOK, «Can. J. Chem.», 40, 480 (1962).
- [11] D. CASSIMATIS, P. CAGNAUX, B. P. SUSZ, «Helv. Chim. Acta», 43, 424 (1960).
- [12] J. OVEREND, R. A. NYQUIST, J. C. EVANS, W. J. POTTS, «Spectrochim. Acta», 17, 1205 (1961).
- [13] H. GERDING, H. HOUTGRAAF, «Rec. Trav. Chim.», 72, 21 (1953).
- [14] J. H. HOARD, T. B. OWEN, A. BUZZEL, O. N. SALMON, «Acta Cris.», 3, 130 (1950).