
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIANFRANCO FABBRI

Alcune considerazioni sul meccanismo di adsorbimento su catalizzatori solidi

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.6, p. 432–435.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_6_432_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)*

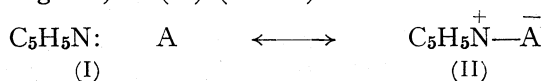
SIMAI & UMI

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

Chimica. — *Alcune considerazioni sul meccanismo di adsorbimento su catalizzatori solidi*^(*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA e GIANFRANCO FABBRI, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

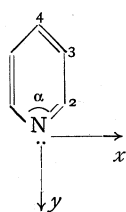
In una precedente Nota [1] abbiamo riferito sui risultati da noi ottenuti mediante l'impiego degli spettri ultrarossi nello studio dell'adsorbimento di piridina su superfici solide di silice-allumina e di cloruro di alluminio. Abbiamo creduto opportuno, ricollegandoci a questi risultati, di riassumere in questa Nota alcune considerazioni preliminari che vorrebbero interpretare da un punto di vista elettronico molecolare gli adsorbimenti osservati.

Se si considera che l'interazione tra la molecola di piridina adsorbita ed il catalizzatore (per catalizzatori dotati di centri acidi) sia del tipo piridina-A (A = accettore di elettroni) ed avvenga tra il doppietto σ di non legame dell'azoto ed un sito elettron accettore del catalizzatore, (ad esempio l'orbitale di valenza vacante di elettroni di un atomo superficiale di alluminio del cristallo (centro di Lewis) e uno ione idrogeno (centro di Bronsted) ed anche un idrogeno dei gruppi ossidrilici superficiali della silice allumina), essa può qualitativamente essere rappresentata tramite la risonanza tra le due strutture (I) (di non legame) e (II) (dativa):



ove il contributo della forma (II) acquista peso via via crescente passando da centri con carattere di debole accettore (ad esempio ossidrili superficiali) a centri fortemente accettori (centri di Bronsted e di Lewis).

Gli orbitali dell'azoto della piridina possono essere rappresentati nella forma:



$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{\text{N:}} = \sqrt{a^2} s + \sqrt{1-a^2} p_y \\ \Phi_{\text{N} \rightarrow \text{C}_2} = \sqrt{\frac{1-a^2}{2}} s - \sqrt{\frac{a^2}{2}} p_y + \sqrt{\frac{1}{2}} p_x \\ \Phi_{\text{N} \rightarrow \text{C}'_2} = \sqrt{\frac{1-a^2}{2}} s - \sqrt{\frac{a^2}{2}} p_y - \sqrt{\frac{1}{2}} p_x \end{array} \right.$$

ove a è legata all'angolo $\alpha \widehat{\text{CNC}}$ dalla relazione (2):

$$\frac{1-a^2}{2} + \frac{1+a^2}{2} \cos \alpha = 0.$$

Questa relazione ci mostra immediatamente che per un aumento del valore di α l'orbitale $\Phi_{\text{N:}}$ diminuisce il proprio carattere « s » mentre gli orbitali

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

(**) Nella seduta del 12 dicembre 1964.

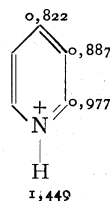
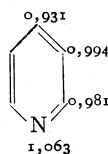
$\Phi_{N \rightarrow C_2}$ e $\Phi_{N \rightarrow C'_2}$ si arricchiscono in «s» e diminuiscono in carattere «p_y». Ciò comporta come conseguenza un aumento nel ricoprimento degli orbitali $\Phi_{N \rightarrow C_2}$ e $\Phi_{N \rightarrow C'_2}$ [2], una diminuzione nel ricoprimento dell'orbitale Φ_N dell'azoto, ma un abbassamento del potenziale di ionizzazione degli elettroni di questo orbitale, che permette un più facile trasferimento di carica. Si può inversamente concludere che ad un maggior trasferimento di carica (e quindi ad una maggior interazione) tra l'atomo di azoto ed il centro acido del catalizzatore; debbono corrispondere maggiori perturbazioni nei legami N—C₂ e N—C'₂ della molecola della piridina.

Z. V. Zvonkova [3] ha mostrato in base a misure Roetgenografiche sul complesso piridina trifluoruro di boro che in effetti l'angolo C \widehat{N} C della molecola di piridina aumenta per complessazione. Se è possibile generalizzare questo dato ad ogni forma di interazione di piridina tramite l'atomo di azoto, dovremo allora concludere che anche nel caso dell'adsorbimento sulle superfici catalitiche considerate si deve prevedere una variazione nella situazione dei legami σ del tipo di quella descritta.

V. N. Filimonov e D. S. Bistrov [4] hanno d'altra parte osservato che la variazione di ibridizzazione degli orbitali dell'azoto nel senso suddetto si traduce in una elevazione delle frequenze di oscillazione dell'anello della piridina. Fra queste la più sensibile a tali effetti sarebbe la pulsazione ν_1 che nella piridina pura cade a 992 cm⁻¹. Da parte nostra [1] un aumento nel valore di queste frequenze è stato osservato su piridina adsorbita su cloruro di alluminio e su silice allumina, e ciò può essere una conferma sperimentale della possibilità di generalizzazione del dato di Z. V. Zvonkova [3], precedentemente citato.

La perturbazione apportata dall'adsorbimento ai legami σ dell'azoto non si limita a quanto fino ad ora descritto, ma essa modifica pure la situazione dei legami π dell'anello. Infatti l'adsorbimento, variando la carica elettronica dell'azoto, produce una variazione dell'integrale coulombiano relativo a questo atomo, come pure, sebbene in minor misura, di quelli dei carboni adiacenti e dell'integrale di risonanza dei legami π N—C. Ciò conduce a modificazioni dei legami π dell'anello e a conseguenti variazioni della densità di carica nelle varie posizioni, tanto maggiori quanto maggiore è l'intensità dell'interazione con l'adsorbente.

Un'idea dell'ordine di grandezza di questi effetti si può ad esempio avere dallo studio di due casi particolari e probabilmente estremi, e cioè il sistema piridina e ione piridinio [5], che in pratica corrispondono a piridina libera e piridina adsorbita su centri di Bronsted:



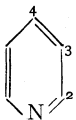
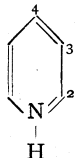
È però da ritenere che entro i limiti di questi due casi sia possibile nella pratica realizzare tutta una gamma di interazioni intermedie, ad esempio variando la natura dell'adsorbente o producendo modificazioni in esso per aggiunta di altre specie molecolari (attivatori, promotori ecc.). Della possibilità di giungere a ciò ne sono d'altra parte prova i dati spettrali di Parry [6] sull'adsorbimento di piridina su allumina, silice e silice allumina ed i nostri [1] sull'adsorbimento di piridina su silice allumina e cloruro di alluminio.

Si può allora giungere alla conclusione che a tutta una gamma di interazioni possa corrispondere pure una gamma di possibilità per le densità di carica nelle varie posizioni dell'anello.

Questi fatti ci sembra possono avere un interesse anche dal punto di vista pratico, in quanto le densità di carica sono strettamente legate alla reattività chimica della molecola.

In Tabella I sono riportati come esempio i valori delle energie di localizzazione per sostituzioni elettrofile (Se), nucleofile (Sn) e omolitiche (So) per la piridina e per lo ione piridinio [7].

TABELLA I.

Posizioni		2	3	4
	Se	- 2,67 β	- 2,54 β	- 2,70 β
	Sn	- 2,35	- 2,54	- 2,37
	So	- 2,51	- 2,54	- 2,54
	Se	- 2,71 β	- 2,56 β	- 3,07 β
	Sn	- 1,86	- 2,56	- 2,01
	So	- 2,28	- 2,56	- 2,54

Da questa tabella si può osservare che passando dalla piridina allo ione piridinio si ha ad esempio una diminuzione di « reattività » in ogni posizione per le sostituzioni elettrofile, un aumento nelle posizioni 2 per le omolitiche e un aumento in posizione 2 e 4 per le sostituzioni nucleofile. Ciò mostra quindi possibilità di variazioni nella reattività della piridina adsorbita come ione piridinio ad esempio su catalizzatori di silice allumina e di cloruro di alluminio.

Abbiamo orientato alcune nostre ricerche ad un più approfondito studio di questi fatti e contiamo di fornire in prossime note alcuni risultati in proposito.

Desideriamo esprimere la nostra gratitudine al prof. G. B. Bonino per averci proposto l'argomento e per i consigli e le discussioni durante lo svolgimento del lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA-G. FABBRI-G. FARNÈ, « Rend. Acc. Naz. Lincei », vedi pag. 424.
- [2] C. COULSON, *La Valenza*, Ediz. Zanichelli, Bologna 1955, pp. 193-99.
- [3] Z. V. ZVONKOVA, « Kristallografiya », 1, 73 (1956); conf. rif. [4].
- [4] V. N. FILIMINOV e D. S. BYTROV, « Optics and Spectroscopy », 12, 31 (1962).
- [5] A. R. KATRITZKY, *Physical Methods*, in « Het. Chem. », Accademic Press, New York 1963, vol. 1, p. 132.
- [6] E. P. PARRY, « Jour. of Catalysis », 2, 371 (1963).
- [7] R. D. BROWN e M. L. HOFFERNAN, « Austr. J. Chem. », 9, 83 (1956); cif. rif. [5].