
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVAN BATTISTA BONINO

Spettri ultrarossi di cloroacetone adsorbito su cloruro di alluminio solido

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.2, p. 145–149.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_2_145_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)*

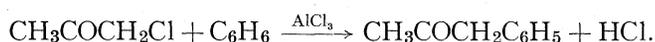
SIMAI & UMI

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

Chimica. — *Spettri ultrarossi di cloroacetone adsorbito su cloruro di alluminio solido* (*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA e GIOV. BATTISTA BONINO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Nello sviluppo del programma di ricerche di questo Centro Studi sull'adsorbimento di gas su catalizzatori solidi per mezzo di misure spettrometriche U.R. [1], abbiamo esaminato il comportamento del cloroacetone gassoso adsorbito su cloruro di alluminio.

Questa indagine presenta interesse anche perché il cloroacetone — come tutti gli altri composti carbonilici α -alogeno sostituiti — può partecipare a reazioni del tipo di Friedel-Crafts con benzolo in presenza di cloruro di alluminio [2].



PARTE SPERIMENTALE.

Usando le tecniche spettroscopiche descritte nelle precedenti Note, abbiamo fatto sublimare il cloruro di alluminio (prodotto Merck) sotto vuoto spinto direttamente sulle finestre della cella di misura, ottenendo fra 2–15 μ uno spettro U.R. esente da bande; successivamente abbiamo lasciato adsorbire il gas (prodotto Erba RP).

TABELLA I.

	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ cm^{-1}
a) cloroacetone gassoso	1742	736
b) cloroacetone liquido	1743, 1724	761, 727
c) cloroacetone adsorbito su AlCl_3 a tensione di vapore inferiore a quella di vapore saturo	1725, 1700, 1675	765, 715
d) cloroacetone adsorbito su AlCl_3 a 10^{-3} – 10^{-4} tor	1725, 1700, 1665, 1648	(770)

In Tabella I si riportano soltanto i numeri d'onda delle oscillazioni di valenza $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ e $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ del cloroacetone gassoso, liquido ed adsorbito, essendo i legami C=O e C—Cl i più perturbati nell'adsorbimento.

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

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1965.

In fig. 1 si riportano le intensità relative degli assorbimenti nello spettro ultrarosso alle frequenze indicate. In particolare in Tabella I e fig. 1, viene illustrato il comportamento spettroscopico di cloroacetone adsorbito a tem-

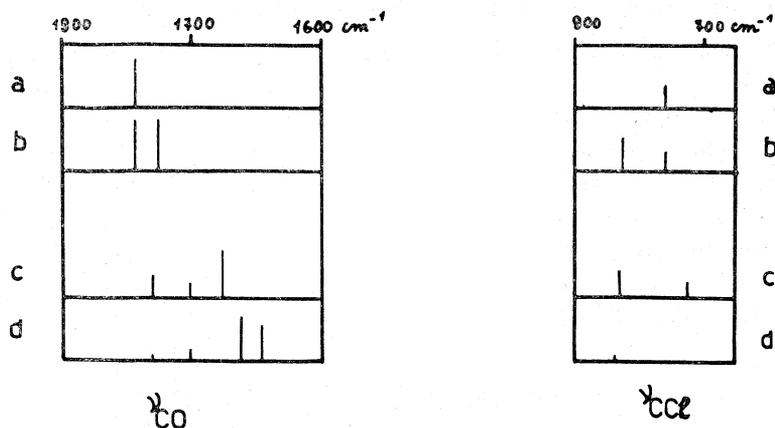


Fig. 1.

a) cloroacetone gassoso; b) cloroacetone liquido; c) cloroacetone adsorbito su AlCl_3 a tensione di vapore inferiore a quella di vapore saturo; d) cloroacetone adsorbito su AlCl_3 a 10^{-3} - 10^{-4} tor.

peratura ambiente su cloruro di alluminio solido a pressione di vapore inferiore a quella del vapore saturo (caso *c*) e quello della stessa sostanza adsorbita a pressione molto bassa (10^{-3} — 10^{-4} tor), ottenuta per evacuazione del gas dal campione *c*) sotto vuoto spinto (caso *d*).

DISCUSSIONE.

Lo spettro del cloroacetone gassoso è caratterizzato, nella zona delle oscillazioni di valenza del legame C=O, da una intensa banda con massimo a 1742 cm^{-1} ; nella zona delle oscillazioni di valenza del legame C—Cl compare una banda di media intensità a 736 cm^{-1} , la cui struttura è complessa dalla parte delle più alte frequenze e potrebbe mascherare un debole assorbimento verso i 750 - 760 cm^{-1} .

Nello spettro del cloroacetone liquido si osservano invece due distinte, intense bande carboniliche a 1743 e 1724 cm^{-1} , e, nella zona delle oscillazioni di valenza del legame C—Cl, pure due bande a 761 cm^{-1} e a 727 cm^{-1} , di cui la prima più intensa.

Lo spettro del cloroacetone adsorbito su cloruro di alluminio a tensione di vapore inferiore a quella saturo (caso *c*) mostra, nella zona carbonilica, un'intensa e larga banda con massimo a 1675 cm^{-1} , che maschera parzialmente due deboli bande a circa 1700 e 1725 cm^{-1} . Nella zona delle oscillazioni del legame C—Cl compaiono poi due bande a 765 e $\sim 715\text{ cm}^{-1}$ (di media inten-

sità). Infine lo spettro del cloroacetone che rimane adsorbito anche nelle condizioni di vuoto spinto (caso *d*), mostra nella zona carbonilica una intensa banda doppia con massimi a 1655 e 1648 cm^{-1} . Compaiono inoltre le due deboli bande carboniliche a 1725 e 1700 cm^{-1} , già presenti anche nello spettro del caso precedente (caso *c*), ma la loro intensità è alquanto diminuita, specie per quanto riguarda la banda a 1725 cm^{-1} . Scompaiono invece, nella zona delle oscillazioni di valenza del legame C—Cl, le bande a 765 e 715 cm^{-1} e si nota soltanto nello spettro un assai debole assorbimento a circa 770 cm^{-1} .

Per poter interpretare i risultati sperimentali ottenuti, occorre tener presente che per la molecola del cloroacetone possono sussistere due diffe-

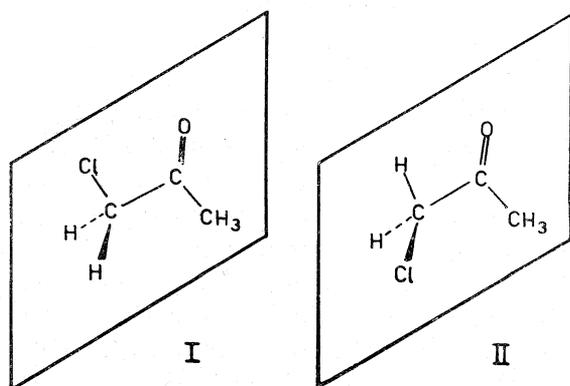


Fig. 2.

renti forme molecolari, dovute ad isomerismo rotazionale della molecola (fig. 2). La forma (I) è detta « forma più polare » (in quanto i momenti dipolari di legame $\mu_{\text{C=O}}$ e $\mu_{\text{C-Cl}}$ si rinforzano vicendevolmente) e di conseguenza la forma (II) viene definita « meno polare ».

In base a misure di momento dipolare e misure spettrometriche U.R. [3,4] alcuni Autori hanno accertato che nel cloroacetone gasoso la forma (II) è predominante, mentre nel cloroacetone liquido sono presenti entrambe le forme.

La maggior stabilità di una forma rispetto all'altra è riferibile, come ha fatto osservare S. Mizushima [3], alle repulsioni steriche ed alle interazioni elettrostatiche fra i diversi gruppi della molecola. Se si assume che la repulsione sterica fra cloro e ossigeno sia minore di quella fra cloro e gruppo CH_3 , la molecola di cloroacetone dovrebbe assumere prevalentemente la forma (I). Tuttavia l'interazione elettrostatica favorisce la forma (II) in quanto in questa forma i due alti momenti dipolari di legame $\mu_{\text{C=O}}$ e $\mu_{\text{C-Cl}}$ sono secondo direzioni quasi opposte e quindi più distanti risultano gli atomi di ossigeno e cloro, che si respingono. Questo secondo termine acquista, nella molecola del cloroacetone gasoso, maggior peso e la struttura (II) di fig. 2 diventa pertanto predominante.

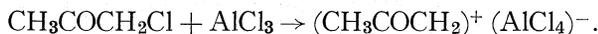
Nel cloroacetone liquido invece, le perturbazioni intermolecolari tramite gruppi polari di carica opposta delle molecole diminuiscono l'importanza del termine elettrostatico sulla energia di stabilizzazione della molecola, e si stabilisce pertanto più facilmente l'equilibrio fra gli isomeri.

Perciò nello spettro U.R. del cloroacetone liquido compaiono due distinte bande carboniliche e due distinte bande dovute alle oscillazioni di valenza del legame C—Cl: già altri Autori [3, 4, 5, 6, 7] hanno osservato per il cloroacetone liquido la presenza delle bande in questione. L'assegnazione di dette bande ai due isomeri di fig. 2 è stata data per prima da S. Mizushima e coll. [3], tuttavia, per quanto riguarda la attribuzione delle due bande carboniliche ai due isomeri, sono stati esposti in seguito pareri contrastanti [4, 5].

In base a queste osservazioni le due bande da noi trovate a 765 e 715 cm^{-1} per il cloroacetone adsorbito su cloruro di alluminio a tensione di vapore inferiore a quella satura (Tabella I *c* e fig. 1 *c*) sono riferibili ad oscillazioni di valenza del legame C—Cl di cloroacetone adsorbito in fase condensata, nella quale coesistono entrambi gli isomeri di fig. 2.

L'intensa e larga banda a 1675 cm^{-1} , che maschera in parte le due deboli bande a 1700 e 1725 cm^{-1} , è attribuibile alla oscillazione di valenza carbonilica della fase adsorbita, che risente maggiormente l'azione perturbatrice del catalizzatore. Le due più deboli bande a 1700 e 1725 cm^{-1} possono essere quindi attribuite al legame carbonilico di molecole di cloroacetone diversamente impegnate nella fase adsorbita, o disposte su strati più esterni. In quest'ultimo modo si potrebbe giustificare l'indebolimento delle bande nello spettro di Tabella I *d* e fig. 1 *d*, registrato come si è detto sotto evacuazione spinta.

Nel caso dell'adsorbimento di cloroacetone a bassa pressione (10^{-3} – 10^{-4} tor) (Tabella I *d*, fig. 1 *d*), l'assenza nello spettro delle bande riferibili alle oscillazioni di valenza del legame C—Cl suggerirebbe l'esistenza, in queste condizioni sperimentali, di una nuova specie ionica $(\text{CH}_3\text{COCH}_2)^+$, che si potrebbe formare per adsorbimento diretto del cloroacetone sulla superficie del catalizzatore, secondo la reazione



A favore di questa ipotesi osserviamo nello spettro, sopra i $15\ \mu$, due intense e larghe bande a 538 e 488 cm^{-1} , la cui presenza è d'accordo, in base a quanto riscontrato da alcuni Autori [8, 9], con la formazione della specie ionica $(\text{AlCl}_4)^-$.

La doppia banda carbonilica, con massimi a 1665 e 1648 cm^{-1} potrebbe essere allora riferita a due tipi di legame carbonilico della specie ionica $(\text{CH}_3\text{COCH}_2)^+$ adsorbita: essi probabilmente provengono per eliminazione del cloro dalle due forme isomere di fig. 2 del cloroacetone, secondo la reazione di cui sopra.

Lo spostamento medio, in numeri d'onda, di queste due bande rispetto a quelle del cloroacetone libero ($\Delta\nu \simeq 85\text{ cm}^{-1}$) è dello stesso ordine di quello riscontrato nel caso dell'acetone adsorbito su cloruro di alluminio ($\Delta\nu \simeq 88\text{ cm}^{-1}$) [1 *e*]; si può pertanto attribuire, come in quel caso, l'interazione

cloroacetone-cloruro di alluminio ad una coppia di elettroni di non legame σ dell'ossigeno e all'orbitale vacante di elettroni d'atomi di alluminio in superficie al catalizzatore. L'interazione risuona fra la struttura (I) di non legame e quella (II) di trasferimento di carica



Quest'ultima comporta una diversa distribuzione della carica elettronica sull'atomo di ossigeno, che si traduce in una diminuzione dell'ordine di doppio legame del gruppo carbonilico.

Prima di concludere questa breve Nota, desideriamo far presente che la situazione ora descritta riguarda il caso del cloroacetone lasciato adsorbire per breve tempo di contatto (dell'ordine dei 30 minuti) sul catalizzatore.

Una parte delle misure è stata eseguita a Bologna con il grande spettrometro Leitz in dotazione all'Istituto di Chimica « G. Ciamician ».

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano per l'ospitalità concessa.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] a) G. B. BONINO, O. SALVETTI e G. FABBRI, « Ann. Chim. », 52, 628 (1962); b) G. FABBRI e F. GISMUNDO, id., 52, 1327 (1962); c) A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », serie VIII, vol. XXXV, (1963); d) A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, id., serie VIII, vol. XXXVI, 178 (1964); e) A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, id., 481 (1964); f) A. BERTOLUZZA e G. FABBRI, id., in corso di stampa; g) A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, id., in corso di stampa; h) A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, « Ann. Chim. », in corso di stampa.
- [2] C. A. THOMAS, *Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry*, Reinhold, New York 1945, p. 139.
- [3] S. MIZUSHIMA, T. SHIMANOCHI, T. MIYAZAWA, I. ICHISHIMA, K. KURATANI, I. NAKAGAWA e N. SHIDO, « J. Chem. Phys. », 21, 815 (1953).
- [4] a) L. J. BELLAMY e R. I. WILLIAMS, « J. Chem. Soc. », 4294 (1957); b) L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, Londra, 1959, p. 140.
- [5] a) M. L. JOSIEN, C. CASTINEL, G. CHIURDOGLU e E. VANLANDUYT, « Compt. rend. », 244, 2383 (1957); b) M. L. JOSIEN e C. CASTINEL, « Bull. Soc. chim. France », 801 (1958).
- [6] H. GERDING e H. G. HARING, « Rec. Trav. chim. », 74, 1409 (1955).
- [7] H. E. HALLAM e T. C. RAY, « J. Chem. Soc. », 318 (1964).
- [8] H. GERDING e H. HOUTGRAAF, « Rec. Trav. chim. », 72, 21 (1953).
- [9] D. COOK, « Can. J. Chem. », 37, 48 (1959).