
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIETTA
BERTOLUZZA MORELLI, CARLO CASTELLARI

Spettri ultrarossi di anidride acetica gasosa adsorbita 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.5, p. 686–692.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_5_686_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*

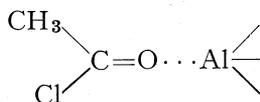
<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Spettri ultrarossi di anidride acetica gasosa adsorbita su cloruro di alluminio solido* (*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIETTA BERTOLUZZA MORELLI e CARLO CASTELLARI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

È noto in bibliografia l'uso del cloruro di acetile e dell'anidride acetica quali agenti acetilanti in presenza di cloruro di alluminio [1]. Nel caso del cloruro di acetile si era messo in evidenza, in una precedente indagine spettroscopica U.R. [2], che questa sostanza allo stato gasoso dà origine per adsorbimento su cloruro di alluminio solido a due principali e tra loro diverse specie adsorbite: una di esse, lo ione acetilio $(\text{CH}_3\text{CO})^+$, è individuabile per mezzo di una banda caratteristica a circa 2300 cm^{-1} , riferibile alla oscillazione di valenza del legame carbonilico dello ione, il cui ordine risuona fra 2 e 3



L'altra specie adsorbita si forma quando la molecola di cloruro di acetile interagisce con il catalizzatore tramite il legame carbonilico



ed è caratterizzata da una oscillazione carbonilica a 1635 cm^{-1} . L'azione acetilante del cloruro di acetile in presenza di cloruro di alluminio deve essere pertanto riferita alle specie adsorbite di cui sopra, e ciò in accordo con i meccanismi di reazione proposti da P. H. Gore [1 c].

Per quanto riguarda il meccanismo chimico fisico dell'azione acetilante dell'anidride acetica in presenza di cloruro di alluminio, poco è dato dalla bibliografia [1]; è stato proposto un meccanismo di reazione che impegna dapprima due molecole di cloruro di alluminio [1 b].



e conduce, in presenza di un eccesso di cloruro di alluminio, a reazioni successive [1 a]. Come è stato fatto osservare recentemente [3] poi, pochi studi esistono sulla interazione fra le anidridi degli acidi alifatici e alogenuri metallici: non ci risulta che siano stati pubblicati risultati spettroscopici sul sistema anidride acetica-cloruro di alluminio.

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

(**) Presentata nella seduta dell'8 maggio 1965.

Nel programma di ricerche di questo Centro Studi sull'adsorbimento di gas su catalizzatori solidi, abbiamo voluto esaminare il comportamento spettroscopico dell'anidride acetica adsorbita su cloruro di alluminio, al fine di mettere in evidenza le eventuali specie adsorbite a cui siano riferibili le proprietà acetilanti dell'anidride, e con l'intento di apportare al meccanismo di reazione di acetilazione un nuovo contributo di natura spettroscopica sperimentale.

PARTE SPERIMENTALE.

L'anidride acetica, prodotto Riedel-de Haën, è stata purificata per distillazioni successive, dopo riposo su sodio metallico, e raccolta su sodio metallico e acetato sodico, al fine di eliminare ogni traccia di acido acetico [4]. Lo spettro U.R. dell'anidride gasosa ci ha confermato la purezza del prodotto.

Il cloruro di alluminio, prodotto Merck, è stato direttamente fatto sublimare sotto vuoto sulle finestre di salgemma della cella ottenendo uno spettro U.R. privo di bande. L'adsorbimento successivo è stato eseguito secondo le tecniche descritte in precedenti Note [5].

In Tabella I vengono riportati i numeri d'onda e le intensità relative delle bande di assorbimento dell'anidride acetica gasosa (colonna *a*), dell'anidride acetica adsorbita a temperatura ambiente su cloruro di alluminio alla pressione di 10^{-3} – 10^{-4} tor, raggiunta per evacuazione spinta del gas lasciato adsorbire in precedenza ad una tensione di vapore inferiore a quella satura, per breve tempo (colonna *b*). Nelle colonne successive della Tabella I vengono riportati i numeri d'onda e le intensità relative delle principali bande di assorbimento dello ione acetilico [6] [2], dello ione acetato [7] e dell'acetato anidro di alluminio [8], come dalla bibliografia.

DISCUSSIONE.

Dall'esame della Tabella I si può osservare che l'anidride acetica adsorbita a bassa pressione su cloruro di alluminio solido (colonna *b*) possiede uno spettro U.R. diverso, sia per quanto riguarda il numero delle bande, sia per quanto riguarda la loro posizione, da quello della sostanza gasosa.

Al posto delle due intense bande dell'anidride acetica gasosa a 1832 e 1771 cm^{-1} , attribuite da più Autori [9] rispettivamente alla oscillazione di valenza simmetrica e antisimmetrica dei legami CO, compaiono nello spettro U.R. della stessa anidride adsorbita sul catalizzatore ben sei distinte bande, a 2283, 1768, 1636, 1586, 1562 e 1491 cm^{-1} , delle quali alcune molto intense ed altre deboli.

Anche al di fuori della zona carbonilica lo spettro U.R. dell'anidride acetica adsorbita sul catalizzatore presenta un numero di bande maggiore di quello dell'anidride gasosa, non adsorbita.

TABELLA I.

Principali bande di assorbimento U.R. negli spettri di:

Anidride acetica gasosa (cm ⁻¹)	Anidride acetica adsorbita su AlCl ₃ (cm ⁻¹)	Ione acetilico (CH ₃ CO) ⁺ (cm ⁻¹)	Ione acetato in CH ₃ COONa (cm ⁻¹)	Ione acetato in (CH ₃ COO) ₃ Al (cm ⁻¹)
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1832 <i>f</i> ν_{CO} sim.	2283 <i>m</i>	2300 <i>f</i> ν_{CO}		
1771 <i>f</i> ν_{CO} antis.	1768 <i>d</i>			
1430 <i>d</i>	1636 <i>d, fl.</i>			
1373 <i>m</i>	1586 <i>fl.</i>			
1230 <i>m</i>	1562 <i>ff, diff.</i>		1574 <i>ff</i> ν_{CO} antis.	1595 <i>ff</i> ν_{CO} antis.
1134 <i>ff</i>	1491 <i>ff, diff.</i>		1435 <i>ff</i> ν_{CO} sim.	1472 <i>ff</i> (1417 <i>d</i>) ν_{CO} sim.
1065 <i>d</i>	1405 <i>m</i>			
1002 <i>f</i>	1360 <i>d</i>			
903 <i>m</i>	1340 <i>dd</i>	1342 <i>d</i> δ_{CH_3}		
783 <i>d</i>	1318 <i>m</i>	1310 <i>m</i> δ_{CH_3}		
	1268 <i>d</i>			
	1175 <i>d</i>			
	1156 <i>d</i>			
	1113 <i>dd</i>			
	1099 <i>dd</i>			
	1044 <i>f</i>			
	1004 <i>f</i>	1000 <i>mv</i> ν_{CC} (*)		
	965 <i>d, fl.</i>		923 <i>d</i>	980 <i>d</i>
	890 <i>dd</i>			
	844 <i>d</i>			
	825 <i>d</i>			
	715 <i>ff</i>			
	688 <i>m</i>			

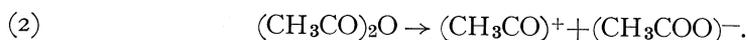
ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *fl.* = flesso; *diff.* = diffusa.

(*) Per l'oscillazione di valenza C—C, D. Cook [6] suggerisce anche una diversa assegnazione.

La comparsa di una banda caratteristica a 2283 cm^{-1} è indice della presenza nella specie adsorbita di un legame carbonilico di ordine compreso fra 2 e 3; questa banda è caratteristica dello spettro dello ione acetilico, indicato in colonna (c) di Tabella I, ed è già da sola indizio della formazione di questa specie ionica nello adsorbimento dell'anidride acetica (1).

Osserviamo inoltre, nello spettro U.R. della specie adsorbita la presenza di tutte le altre principali bande di assorbimento proprie dello ione acetilico ($1340, 1318, 1004\text{ cm}^{-1}$). Ad ulteriore conferma della formazione di ioni acetilico per adsorbimento osserviamo poi la scomparsa di tutte le bande di assorbimento dello ione dallo spettro della specie adsorbita, quando si facciano giungere a contatto con essa piccole quantità in ordine crescente, di vapor acqueo.

Constatata la formazione di ioni acetilico per adsorbimento dell'anidride acetica sul catalizzatore, possiamo ora interpretarla ammettendo la dissociazione della molecola adsorbita, secondo la reazione di ionizzazione:



Tale ionizzazione è stata stabilita, in base a misure di conducibilità da vari Autori [10] [11] e conduce alla formazione di ioni acetilico e ioni acetato in rapporto 1 : 1.

Al fine di individuare la presenza di ioni acetato nella specie adsorbita dell'anidride acetica sul catalizzatore, abbiamo riportato in tabella I (colonna d) le principali bande di assorbimento di questo ione nell'acetato di sodio, registrate da Grigor'ev [7] (che ha recentemente eseguito uno studio sistematico spettroscopico U.R. sugli acetati metallici); i valori e le assegnazioni delle bande principali riportate si accordano con quelli di altri Autori [12].

La intensa, complessa e larga banda con massimo principale a 1562 cm^{-1} , che compare nello spettro dell'anidride acetica adsorbita sul catalizzatore (Tabella I, b), potrebbe allora corrispondere alla intensa banda a 1574 cm^{-1} dello ione acetato (Tabella I, d), attribuita alla oscillazione di valenza del gruppo carbossilico. Così pure l'intensa e larga banda a 1491 cm^{-1} dello spettro della specie adsorbita può trovare corrispondenza con la intensa banda a 1435 cm^{-1} , che è propria della oscillazione simmetrica di valenza del gruppo carbossilico.

Le bande a 1562 e 1491 cm^{-1} ora discusse danno dunque una buona indicazione della presenza di ioni acetato nella specie adsorbita dell'anidride acetica, a conferma della reazione di ionizzazione [2].

La non perfetta coincidenza delle principali bande dello ione acetato con le corrispondenti bande dello stesso nella fase adsorbita può essere spiegabile in base alle diverse perturbazioni cui è soggetto lo ione acetato nell'acetato di sodio da un lato e nella fase adsorbita in superficie al catalizzatore dall'altro.

(1) In base a nostre precedenti misure spettroscopiche U.R. di questo ione [2], saremmo indotti a ritenere che la banda a 2283 cm^{-1} è propria dello ione acetilico soggetto ad interazione, tramite l'ossigeno, con la superficie del catalizzatore.

La complessità dello spettro dell'anidride acetica adsorbita su cloruro di alluminio non può essere interpretata in base alla sola formazione delle specie ioniche acetilico (CH_3CO^+) e acetato (CH_3COO^-), formantisi per ionizzazione della molecola adsorbita secondo la reazione [2].

Infatti osserviamo nello spettro dell'anidride acetica adsorbita sul catalizzatore (Tabella I, *b*) la presenza già nella zona carbonilica di tre assorbimenti a 1768, 1636 e 1586 cm^{-1} (quest'ultimo ricoperto dalla assai intensa e larga banda con massimo a 1562 cm^{-1}) che non sono attribuibili né ad oscillazioni dello ione acetilico, né ad oscillazioni dello ione acetato.

La presenza di queste tre bande nello spettro della fase adsorbita ci induce ad ammettere che una piccola parte (data la non grande intensità delle bande in questione) di anidride acetica si adsorba sul catalizzatore senza subire ionizzazione. In questo caso l'interazione adsorbito-adsorbente si attua principalmente tramite gli atomi di ossigeno carbonilici dell'anidride e gli atomi di alluminio in superficie al catalizzatore. In analogia con nostre precedenti misure sull'adsorbimento di composti carbonilici su cloruro di alluminio [5] [2], ci si deve aspettare in questo caso un abbassamento della frequenza carbonilica, dovuto a diminuzione dell'ordine di legame per effetto dell'adsorbimento.

Pertanto le bande a 1636 e a 1586 cm^{-1} potrebbero essere attribuite alle oscillazioni carboniliche di molecole indissociate di anidride acetica che interagiscono direttamente con la superficie del catalizzatore (lo spostamento medio $\Delta\nu$ è compatibile con quello osservato nel caso di altri composti carbonilici [2] [5]). La debole banda a 1768 cm^{-1} poi può essere attribuita ad oscillazione carbonilica di piccole quantità di anidride acetica adsorbita in strati successivi al primo, e quindi soggetta a minor grado di interazione con il catalizzatore.

La complessità dello spettro di Tabella I, *b*, anche al di fuori della zona carbonilica, può essere allora spiegata tenendo conto di queste forme di interazione dell'anidride acetica indissociata con il catalizzatore.

Desideriamo osservare infine dopo quanto ora discusso, che sussiste una marcata analogia di comportamento fra l'adsorbimento dell'anidride acetica su cloruro di alluminio e l'adsorbimento di cloruro di acetile sullo stesso catalizzatore, di cui si è detto all'inizio di questo lavoro. Essa analogia non era stata ancora messa in evidenza da un punto di vista sperimentale spettroscopico.

In particolare, per quanto riguarda lo ione (RCO^+), che nelle nostre esperienze di adsorbimento risulta dagli spettri U.R., la sua presenza non è stata riscontrata negli spettri U.R. dei complessi di addizione fra acidi di Lewis (SnCl_4 , BF_3) con anidridi alifatiche [3] [14] e aromatiche [15] né negli spettri di r.n.m. del composto di addizione $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \cdot \text{AlCl}_3$ in soluzione di nitrometano [15]. Rispetto a quest'ultimo caso si verrebbe allora a verificare che specie chimiche ben definite si possono formare soltanto nello adsorbimento di gas sulla superficie del catalizzatore solido; l'indagine spettroscopica U.R. di gas adsorbiti su catalizzatori viene quindi ad acquistare valore nello studio delle reazioni chimiche catalizzate,

Si ringrazia il prof. G.B. Bonino per il costante interessamento a questa ricerca e per le discussioni in merito.

Una parte delle esperienze è stata eseguita con uno spettrografo U.R. Leitz dell'Istituto Chimico «G. Ciamician» dell'Università di Bologna.

Si ringrazia il prof. G. Semerano per la cortese ospitalità concessa.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] a) C. A. THOMAS, *Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry*, Reinhold (1942); b) G. BADDELEY, «Quart. Rev.», VIII, 335 (1954); c) P. H. GORE, «Chem. Rev.», 55, 229 (1955).
- [2] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, «Rend. Acc. Naz. Lincei», [VIII], XXXVI, 481 (1964).
- [3] P. H. HUNT e D. P. N. SATCHELL, «J. Chem. Soc.», 5437 (1964).
- [4] A. WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, «Organic Solvents», vol. VII, Interscience, New York 1955, p. 395.
- [5] G. B. BONINO, O. SALVETTI e G. FABBRI, «Ann. Chim.», 52, 828 (1962); A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», [VIII], XXXV, 228 (1963); A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, idem [VIII], XXXVI, 178 (1964); A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, idem, in c. di s.; A. BERTOLUZZA e G. FABBRI, idem, in c. di s.; A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, idem, in c. di s.
- [6] D. COOK, «Can. J. Chem.», 40, 480 (1962).
- [7] A. I. GRIGOR'EV, «Russian J. Inorg. Chem.», 409 (1963).
- [8] V. N. MAKSIMOV e A. I. GRIGOR'EV, «Russian J. Inorg. Chem.», 559 (1964).
- [9] a) L. J. BELLAMY, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London 1959, p. 127; b) W. G. DAUBEN e W. W. EPSTEIN, «J. Org. Chem.», 24, 1595 (1959); c) L. J. BELLAMY, B. R. CONNELEY, A. R. PHILPOTSS e R. C. WILLIAMS, «Zeit. für Elektr.», 64, 563 (1960).
- [10] G. JANDER, E. RUSBERG e H. SCHMIDT, «Z. anorg. Chem.», 255, 238 (1948).
- [11] R. C. PAUL e K. C. MALHOTRA, «Z. anorg. Chem.», 321, 56 (1964).
- [12] a) L. LECOMTE e R. FREYMANN, «Comp. Rend.», 208, 1403 (1939); b) F. DOUVILLE, C. DUVAL e J. LECOMTE, «Comp. Rend.», 212, 953 (1941); c) L. H. JONES e E. MCLAREN, «J. Chem. Phys.», 22, 1796 (1954); d) K. I. WILMSHURST, «J. Chem. Phys.», 23, 2463 (1955); e) K. NAKAMURA, «J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem.)», 79, 1411 (1958).
- [13] A. I. GRIGOR'EV e V. N. MAKSIMOV, «Zh. Neorgan. Kim.», 9, 1060 (1964); «Chem. Abstr.», 61, 3817 (1964).
- [14] D. COOK, «Can. J. Chem.», 40, 445 (1962).
- [15] G. A. OLAH, S. J. KHUN, S. H. FLOOD e B. A. HARDIE, «J. A.C.S.», 86, 2198 (1964).

SUMMARY. — The infrared spectra of gaseous acetic anhydride on solid aluminum chloride catalyst are investigated to afford a spectroscopic contribution to knowledge of the acetylation mechanism by acetic anhydride with aluminum chloride.

Under the experimental conditions used by the Authors, the two ionic species formed by the dissociation of the anhydride molecules adsorbed on the surface of aluminum chloride are acetylium ion $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ and acetate ion $(\text{CH}_3\text{COO})^-$; indissociated molecules of acetic anhydride adsorbed on the catalyst are also present. The similar adsorbing processes on the surface of aluminum chloride between acetic anhydride and acetyl chloride are discussed,