
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA BONINO

Spettri ultrarossi di cloroacetone nitrile adsorbito su cloruro di alluminio solido

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.5, p. 232–236.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_5_232_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 nitrile adsorbito su cloruro di alluminio solido* (*) Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA e GIOVANNI BATTISTA BONINO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Nel riferire recentemente i risultati ottenuti nello studio dell'adsorbimento dell' α -cloroacetone su cloruro di alluminio solido [1] abbiamo osservato come la presenza di un alogeno in posizione adiacente al gruppo carbonilico contribuisca a stabilire modificazioni strutturali diverse da quelle verificate per l'acetone [2] e che sono di particolare reattività chimica.

Queste situazioni risultano dallo studio degli spettri d'assorbimento nell'U.R. tradizionale.

È noto che il cloroacetone dà luogo con idrocarburi aromatici, ed in presenza di AlCl_3 , a derivati chetonici misti (alifatico-aromatici) secondo una reazione del tipo di Friedel-Crafts [1].

Abbiamo voluto ora studiare (a completamento anche di un precedente lavoro di questo Centro Studi sull'acetone nitrile [3]) se anche il derivato α -clorosostituito (cloroacetone nitrile) dà luogo ad analoghe specie chimiche nello strato adsorbito sul catalizzatore.

Il cloroacetone nitrile usato era prodotto Erba RP.

Un'assegnazione delle frequenze delle oscillazioni fondamentali della molecola allo stato liquido è stata data da W. Zeil [4] in base agli spettri U.R. e Raman; altri Autori hanno successivamente esaminato le frequenze delle oscillazioni di valenza [5] e di deformazione [6] del gruppo metilenico di questa molecola.

Si potrebbe inoltre risalire facilmente ad una valutazione delle frequenze di gruppo del cloroacetone nitrile rifacendosi alle corrispondenti frequenze dell'acetone nitrile [3] e del cloruro di propargile [7], che sono note dalla bibliografia.

TABELLA I.

	ν_{CN}	ν_{CC}	ν_{CCl}
Cloroacetone nitrile gas	2263 cm^{-1}	935 cm^{-1}	748 cm^{-1}
Cloroacetone nitrile adsorbito su AlCl_3 solido a T ambiente a 10^{-3} - 10^{-4} mmHg	2300	946	749

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

(**) Nella seduta del 13 novembre 1965.

In Tabella I e fig. 1 vengono riportate le frequenze relative ai legami $C\equiv N$, $C-C$ e $C-Cl$ da noi registrate per il cloroacetoneitrile gascoso accanto a quelle misurate per lo stesso composto adsorbito su cloruro di alluminio solido a 10^{-3} – 10^{-4} mmHg e a temperatura ambiente; le frequenze in que-

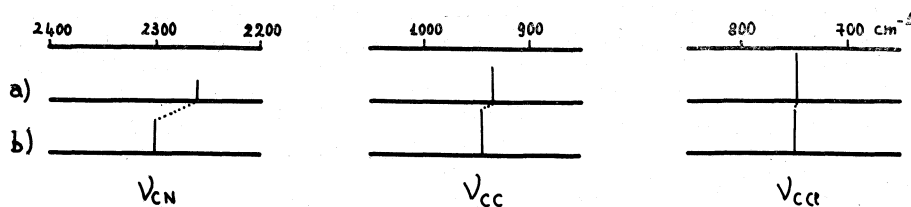


Fig. 1. — a) cloroacetoneitrile gascoso; b) cloroacetoneitrile adsorbito su $AlCl_3$ a 10^{-3} – 10^{-4} mmHg, a T ambiente.

stione sono quelle che danno le più utili indicazioni intorno al comportamento strutturale della molecola adsorbita ⁽¹⁾.

Osserviamo che a seguito dell'adsorbimento del cloroacetoneitrile su $AlCl_3$ si verifica uno spostamento, verso le più alte frequenze, delle oscillazioni di valenza $C\equiv N$ e $C-C$. Il comportamento è analogo a quello riscontrato nel caso dell'acetoneitrile del precedente lavoro [3]. Anche gli spostamenti $\Delta\nu$ delle frequenze sono dello stesso ordine di grandezza.

Osserviamo in particolare, anche nel caso del cloroacetoneitrile adsorbito sul catalizzatore, un innalzamento della frequenza ν_{CN} , contrariamente a quanto succede in genere nell'adsorbimento di altri gruppi cromofori (ad esempio $>C=O$ [2]).

A parte l'effetto dovuto ad un accoppiamento meccanico, l'ipotesi di una variazione della ibridizzazione σ dell'atomo di azoto adsorbito sul catalizzatore, di cui abbiamo detto nella precedente Nota [3], ci sembra debba essere considerata per dare una spiegazione del risultato spettroscopico; recenti calcoli vibrazionali sulle frequenze dei sistemi CH_3CN ; BX_3 [8] e CH_3CN ; $ZnCl_2$ [9] si accorderebbero con questa ipotesi ⁽²⁾.

(1) Occorre osservare, in analogia con quanto è stato calcolato nel caso del cloruro di propargile (G. ZERBI e M. GUSSONI, « J. Chem. Phys. », 37, 456 (1964)) che le frequenze a 2263, 935 e 748 cm^{-1} possono essere considerate solo approssimativamente frequenze di gruppo $C\equiv N$, $C-C$ e $C-Cl$, in quanto l'energia potenziale di ciascuna oscillazione non è « localizzata » esclusivamente su ciascun gruppo, pur essendo predominante il contributo portato dal gruppo cui l'oscillazione si riferisce.

(2) Nel caso del composto di addizione CH_3CN , BF_3 per complessazione della molecola si produce un accorciamento sia del legame $C\equiv N$ sia di quello $C-C$, come J. L. HOARD e coll. (« Acta Cryst. », 3, 130 (1959)) hanno determinato tramite misure di raggi X.

In base a quanto è stato suggerito nella precedente nota (ved. rif. [3] della bibliografia seguente) l'accorciamento del legame $C\equiv N$ potrebbe essere spiegato principalmente per mezzo di una variazione di ibridizzazione σ degli orbitali dell'azoto, mentre l'accorciamento del

Significativo è, nel caso del cloroacetone adsorbito, il trascurabile spostamento della frequenza ν_{CCl} di questa molecola diverso da quello del cloroacetone, in cui si aveva dissociazione del cloro per adsorbimento e formazione di specie ioniche adsorbite d'alta reattività [1].

Il comportamento del cloroacetone adsorbito ci sembra giustificabile qualora si tengano presenti i parametri strutturali di questa molecola (Tabella II), come risultano da una recente indagine di microonde [10].

TABELLA II.

$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \equiv \\ \text{N} \\ \cdot\cdot \end{array} $	$\text{C}-\text{Cl} \quad 1,7815 \text{ \AA} \quad ;$	$\text{C}-\text{H} \quad 1,0881 \text{ \AA} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{valori} \\ \text{calcolati} \end{array} \right.$
	$\widehat{\text{CCl}} \quad 111^\circ 29' \quad ;$	$\widehat{\text{CH}} \quad 107^\circ 27' \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{valori} \\ \text{assunti} \end{array} \right.$
	$\text{C}-\text{C} \quad 1,458 \text{ \AA} \quad ;$	$\text{C}\equiv\text{N} \quad 1,158 \text{ \AA} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{valori} \\ \text{assunti} \end{array} \right.$
	$\widehat{\text{CCN}} \quad 180^\circ$	

La linearità dei legami $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$;, ed il più basso potenziale di ionizzazione della coppia di elettroni di non legame σ dell'azoto, localizzata in un orbitale direzionale, suggerisce che la molecola del cloroacetone interagisca con la superficie del catalizzatore come è mostrato in fig. 2.

L'interazione azoto-alluminio è rappresentabile tramite risonanza fra la struttura di non legame (I) e quella di trasferimento di carica (II)



Il contributo di quest'ultima provoca le più marcate modificazioni strutturali della molecola adsorbita.

legame $\text{C}-\text{C}$ potrebbe essere qualitativamente interpretato in base ad un maggior contributo di una forma iperconiugata nello schema di risonanza della molecola complessata.

A precisazione di questa ipotesi osserviamo che nel composto di addizione la molecola di acetone viene ad acquistare, in seguito alla complessazione (che coinvolge un trasferimento di carica dall'azoto al boro) un certo carattere « cationico »; per la molecola allora, come fa osservare C. A. COULSON (*La Valenza*, ediz. Zanichelli, Bologna 1964, pp. 366 sg; *Conferenza sull'Iperconiugazione*, Pisa, marzo 1965) il fenomeno dell'iperconiugazione diventa più efficace, anche se lo stato di iperconiugazione nella molecola neutra non complessata non può essere completamente definito.

Come risulta dallo schema di fig. 2, tenendo conto della presenza del triplo legame che esige la linearità dei legami centrali dello scheletro della molecola e conferisce direzionalità pure lineare alla coppia di elettroni di non legame dell'azoto, l'atomo di cloro della molecola di cloroacetone nitrile è troppo distanziato dalla superficie del catalizzatore perché possa interagire con gli atomi di alluminio di questa.

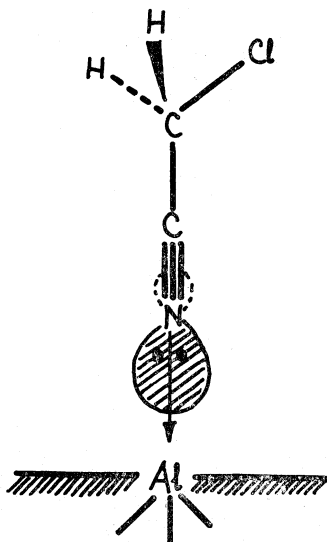


Fig. 2.

Questa la sostanziale differenza che distingue il caso del cloroacetone da quello del cloroacetone nitrile.

Nel cloroacetone la presenza del legame carbonilico conduce ad una ibridizzazione del tipo sp^2 sia sull'atomo di C, sia sull'atomo di O, quindi assegna una configurazione planare allo scheletro della molecola ed una dire-

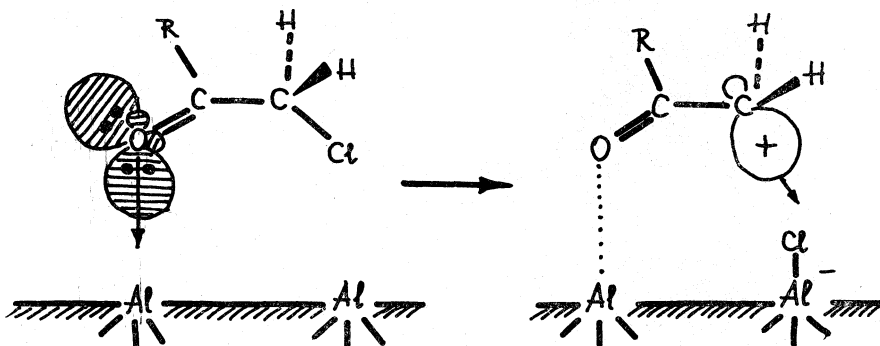


Fig. 3. - Adsorbimento sulla superficie del catalizzatore dell'isomero più « polare » del cloroacetone.

zione di attacco ossigeno-alluminio tale che permette all'atomo di cloro di venire in contatto con la superficie del catalizzatore e quindi di interagire con essa [1] (fig. 3).

Con questo schema la scarsa reattività del sistema cloroacetone-cloruro di alluminio verrebbe attribuita a cause strutturali della molecola adsorbita sul catalizzatore.

Il meccanismo sopra ipotizzato potrebbe anche suggerire le modificazioni strutturali da apportare alla molecola per aumentarne la reattività nella fase adsorbita sul catalizzatore solido.

In questo caso abbiamo in corso ricerche che verranno comunicate in una prossima Nota.

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician» dell'Università di Bologna dove sono state eseguite gran parte delle misure spettrometriche.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, «Rend. Accad. Naz. Lincei», ser.VIII, vol. XXXVII, (1965).
- [2] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, idem, ser. VIII, vol. XXXVI, 178 (1964).
- [3] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, idem, ser.VIII, vol. XXXV, 218 (1963).
- [4] W. ZEIL, «Z. physik. Chem.», 14, 230 (1958).
- [5] M. T. FOREL, A. LAFAIX, P. SAUMAGNE e M. L. JOSIEN, «J. Chim. Phys.», 60, 875 (1963).
- [6] J. K. WILMSHURST, «Canad. J. Chem.», 35, 937 (1957).
- [7] J. C. EVANS e R. A. NYQUIST, «Spectrochim. Acta», 19, 1153 (1963).
- [8] J. R. BEATTIE e T. GIBSON, «J. Chem. Soc.», 2292 (1964).
- [9] J. C. EVANS e G. Y. S. LO, «Spectrochim. Acta», 21, 1033 (1965).
- [10] K. WADA, Y. KIKUCHI, C. MATSUMURA, E. HIROTA e Y. MORINO, «Bull. Soc. Chim. Japan», 34, 337 (1961).

SUMMARY. — To complete preceding spectroscopic investigations of the gaseous acetonitrile and chloroacetone adsorbed on solid aluminum chloride, we have examined the spectra of gaseous chloroacetone adsorbed on the same catalyst.

The behaviour of absorption bands CN and CC of the adsorbed molecule is analogous with the behaviour of acetonitrile; on the contrary the absorption band CCl has a different behaviour to that of chloroacetone. We suggest an explanation of the phenomenon according to the different stereochemistry of the adsorbed molecules.