
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOVANNI BATTISTA BONINO

Spettri ultrarossi di tiocianato di metile gassoso adsorbito su cloruro di alluminio solido. Nota I

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.2, p. 179–186.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_2_179_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/>

RENDICONTI

DELLE SEDUTE
DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 12 febbraio 1966

Presiede il Presidente BENIAMINO SEGRE

NOTE DI SOCI

Chimica. — *Spettri ultrarossi di tiocianato di metile gassoso adsorbito su cloruro di alluminio solido*^(*). Nota I di ALESSANDRO BERTOLUZZA e GIOVANNI BATTISTA BONINO, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Infrared spectra of gaseous methyl thiocyanate adsorbed on solid aluminum chloride catalyst have been recorded and discussed. The spectroscopic behaviour of ν_{CN} , $\nu_{C\alpha S}$ and $\nu_{C\beta S}$ frequencies in adsorbed $H_3C_\alpha SC_\beta N$ is interpreted by an interaction between nitrogen, "electron donor" atoms of adsorbed molecules and "electron acceptor" sites on surface of the catalyst.

Methylating properties of adsorbed methyl thiocyanate are also suggested and shown by the lowering of $\nu_{C\alpha S}$ frequency.

In questa Nota vengono riassunte alcune indagini vibrazionali sul sistema cloruro di alluminio-tiocianato di metile. Per quanto riguarda i composti di addizione fra acidi di Lewis e tiocianati alchilici è apparso recentemente uno studio u.r., riguardante $TiCl_4$, $TiBr_4$, $SnCl_4$ e tiocianato di etile, relativo però alla sola frequenza nitrilica ($2100-2200\text{ cm}^{-1}$) [1]. È stato anche sperimentalmente trovato [2] che i tiocianati *n*-alchilici sono dei buoni agenti alchilanti in presenza di $AlCl_3$ e che danno luogo nelle reazioni di Friedel-Crafts a pro-

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

(**) Nella seduta del 12 febbraio 1966.

dotti alchilati a catena normale in quantità sorprendentemente elevata, a differenza dei corrispondenti alogenuri *n*-alchilici che formano una maggiore quantità di prodotti di alchilazione a catena isomerizzata.

Non ci sembra però che sia stata fornita evidenza spettroscopica e conveniente spiegazione sull'azione alchilante della molecola di tiocianato alchilico in presenza di cloruro di alluminio.

PARTE SPERIMENTALE.

Il tiocianato di metile usato è un prodotto B.D.H.; gli spettri u.r. del suo vapore e del liquido coincidono con quelli riportati in bibliografia [3, 4, 5, 6]. Gli spettri u.r. sono stati registrati con uno spettrografo Leitz a doppio raggio con ottica in salgemma e bromuro di cesio.

TABELLA I.

$C_{\alpha}H_3-S-C_{\beta}\equiv N$ (vapore) (a)	$C_{\alpha}H_3-S-C_{\beta}\equiv N$ (liquido) (b)	$C_{\alpha}H_3-S-C_{\beta}\equiv N$ (adsorbito) (c)	Assegnazione [4, 5, 6]
2168 <i>f</i> cm ⁻¹	2156 <i>ff</i> cm ⁻¹	2214 <i>ff</i> cm ⁻¹	$\nu(C\equiv N)$
	2106 <i>d</i>		
2080 <i>dd</i>			
	2013 <i>dd</i>		
	1615 <i>d</i>		
1437 <i>ff</i>	1430 <i>ff</i>	1421 <i>f</i>	$\delta(CH_3)$ asim.
1332 <i>m</i>	1317 <i>f</i>	1322 <i>f</i>	$\delta(CH_3)$ sim.
988 <i>m</i>	988 <i>f</i>	991 <i>f</i>	CH ₃ rock.
968 <i>m</i>	972 <i>m</i>	972 <i>m</i>	CH ₃ rock.
	913 <i>dd</i>		
	814 <i>d</i>		
	697 <i>m</i>	786 <i>ff</i>	$\nu C_{\beta}S$ ($C_{\alpha}SC_{\beta}$ asim.)
	670 <i>m</i>	655 <i>m</i> (e)	$\nu C_{\alpha}S$ ($C_{\alpha}SC_{\beta}$ sim.)

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; (e) = larga.

In Tabella I vengono riportati, nella zona tra 4 e 16 μ , i numeri d'onda delle bande di assorbimento del tiocianato di metile gassoso (colonna a), liquido (colonna b) e del tiocianato di metile adsorbito su cloruro di alluminio solido

a temperatura ambiente e a 10^{-4} – 10^{-5} mmHg (colonna *c*). Lo spettro u.r. della specie adsorbita si è ottenuto dopo aver lasciato adsorbire sullo strato

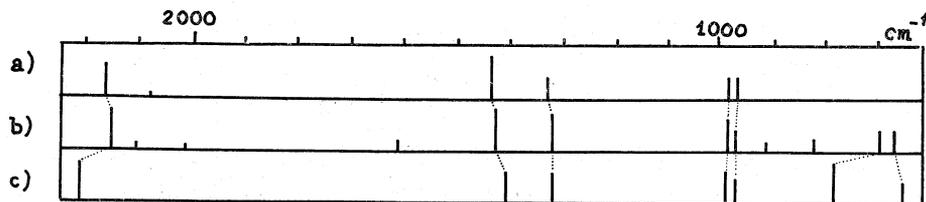


Fig. 1. — Spettri u. r. di tiocianato di metile:
a) vapore; b) liquido; c) adsorbito su AlCl_3 .

di cloruro di alluminio per breve tempo, a temperatura ambiente, una frazione minima di vapori di tiocianato di metile. In fig. 1 vengono diagrammate (numeri d'onda-intensità relative) le bande fondamentali relative ai sistemi di Tabella I.

DISCUSSIONE.

Gli spettri u.r. da noi eseguiti su $\text{H}_3\text{C}_\alpha\text{—S—C}_\beta\equiv\text{N}$ adsorbito su AlCl_3 presentano lo stesso numero di bande fondamentali che compaiono nello spettro della molecola libera. Dal confronto dello spettro della molecola libera con quello della molecola adsorbita si osserva che alcune bande variano assai poco in numero d'onda ed esse sono quelle proprie delle oscillazioni del gruppo metilico.

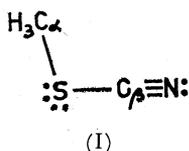
Le maggiori modificazioni si hanno nella zona spettrale delle oscillazioni di valenza del gruppo CN e in quella delle oscillazioni di valenza dei legami $\text{C}_\alpha\text{—S}$ e $\text{C}_\beta\text{—S}$. Nello spettro della molecola adsorbita osserviamo infatti una netta ed intensa banda nitrilica a 2214 cm^{-1} , mentre nello spettro del gas è osservabile una banda fondamentale a 2168 cm^{-1} (a 2156 cm^{-1} nel liquido). Si osservano inoltre due intense e caratteristiche bande a 786 e a 655 cm^{-1} . Nello spettro di CH_3SCN gasoso non compare in questa zona alcuna banda (come risulta dai nostri spettri e da quelli di altri Autori [4] eseguiti a temperatura ambiente), mentre nello spettro u.r. della molecola allo stato liquido compaiono due bande, di media intensità, a 697 e 670 cm^{-1} , attribuite rispettivamente alla oscillazione di valenza asimmetrica e simmetrica del gruppo $\text{C}_\alpha\text{SC}_\beta$ [4, 5, 6].

La struttura molecolare di CH_3SCN gasoso è stata determinata in base a indagini di microonde [7, 8]; secondo il più recente di questi studi competono alla molecola i seguenti parametri strutturali [8]:

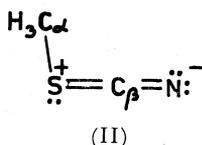
$$\text{C}_\alpha\text{—S} = 1,820 \text{ \AA} \quad ; \quad \text{C}_\beta\text{—S} = 1,684 \text{ \AA} \quad ; \quad \text{C}\equiv\text{N} = 1,156 \text{ \AA} \quad ; \quad \text{C—H} = 1,093 \text{ \AA}.$$

$$\widehat{\text{CSC}} = 99^\circ 52' \quad ; \quad \widehat{\text{HCH}} = 109^\circ 28'.$$

Essi sono compatibili con una prevalente struttura del tipo:



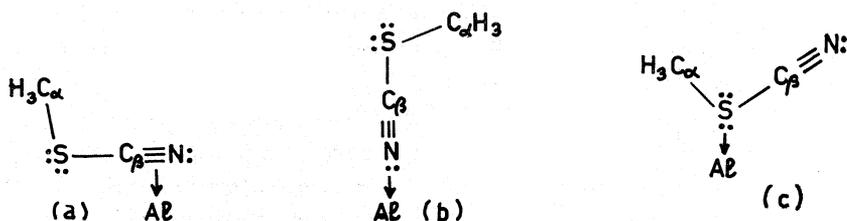
La minor distanza del legame $\text{C}_\beta\text{—S}$ rispetto a quella $\text{C}_\alpha\text{—S}$ potrebbe essere spiegata sia tenendo conto del diverso stato di ibridizzazione degli atomi di carbonio C_α (ibridizzazione sp^3) e C_β (ibridizzazione sp), sia considerando un piccolo contributo di una struttura (II) ⁽¹⁾ risonante del tipo:



Passando a considerare l'interazione che si ha nell'adsorbimento di tiocianato di metile su cloruro di alluminio solido osserviamo che CH_3SCN possiede due gruppi funzionali donatori di elettroni (S e N), che potrebbero integrare singolarmente con atomi superficiali di alluminio elettroni accettori del catalizzatore.

Una interazione simultanea dei due atomi donatori è resa assai improbabile dalla linearità dello scheletro della molecola di CH_3SCN e potrebbe verificarsi soltanto in seguito a marcata modificazione strutturale della stessa. I risultati sperimentali non sarebbero favorevoli all'ipotesi di una simile interazione.

Sono possibili pertanto, a priori, tre distinte forme di adsorbimento:

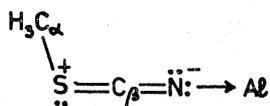


(1) A favore di un contributo di risonanza della struttura (II) sta il fatto che nella molecola di $\text{CH}_3\text{—S—COCH}_3$, che possiede un gruppo cromoforo assai simile a quello di CH_3SCN , è prospettabile un certo grado di legame π S—C in base al valore della costante di accoppiamento $|\text{C}^{13}\text{H}|$, da misure di RNM [9]. A priori non può essere esclusa per CH_3SCN un'altra struttura di risonanza $\text{CH}_3\text{—}\ddot{\text{S}}\equiv\text{C}=\text{N}^+$ (III), nella quale l'atomo di zolfo utilizza orbitali vacanti di elettroni, esterni al guscio di valenza. Una struttura di risonanza simile è stata suggerita per la molecola isoelettronica $\text{R—S—C}\equiv\text{CH}$ in base al comportamento chimico della stessa rispetto a quello di $\text{R—O—C}\equiv\text{CH}$ [10]. Occorre osservare però che in CH_3SCN la struttura (III) diventa meno probabile a causa di un maggior richiamo della carica elettronica sul gruppo CN.

La struttura (a), in cui un orbitale π_{CN} interagirebbe con il catalizzatore è assai poco probabile perché energeticamente sfavorita; essa comporterebbe una diminuzione dell'ordine di legame π_{CN} e quindi della frequenza ν_{CN} , in disaccordo con i risultati sperimentali.

Nella forma (b) l'interazione con il catalizzatore avviene per mezzo di una coppia di elettroni σ di non legame dell'azoto nitrilico; questa forma di interazione è comune al gruppo nitrilico nei complessi di addizione con acidi di Lewis ed è stata in precedenza osservata anche nell'adsorbimento di CH_3CN [11] e di $ClCH_2CN$ [12] su $AlCl_3$.

Dalla Tabella I e fig. 1 l'aumento della frequenza $\nu_{C\beta S}$ ($C_\alpha SC_\beta$ asim.) può allora essere attribuito ad un più effettivo contributo di risonanza della forma coniugata (II) $H_3C_\alpha - \overset{+}{S} = C_\beta = \overset{-}{N}:$ per effetto della interazione col catalizzatore di CH_3SCN adsorbito,



la diminuzione concomitante della frequenza $\nu_{C_\alpha S}$ ($C_\alpha SC_\beta$ sim.) può quindi essere ascritta ad un indebolimento del legame $C_\alpha - S$ per effetto della parziale carica positiva localizzata sull'atomo di zolfo (2).

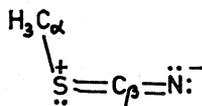
L'effetto elettronico sopra descritto dovrebbe però comportare un abbassamento della costante di forza k_{CN} della molecola adsorbita, che si traduce in una diminuzione della frequenza ν_{CN} contrariamente al dato sperimentale. L'apparente contraddizione può essere risolta considerando che un parziale contributo alla elevazione della frequenza ν_{CN} è da attribuire ad un effetto di accoppiamento meccanico nella molecola adsorbita. Inoltre per spiegare lo spostamento $\Delta\nu$ - che è dello stesso ordine di grandezza di quello osservato per CH_3CN [11] e $ClCH_2CN$ [12] - occorre ammettere, come è stato ampiamente esposto in precedenti Note [11, 12], l'ipotesi di un rafforzamento del legame σ_{CN} per parziale trasferimento di carica dall'atomo di azoto adsorbito all'atomo elettrone-accettore del catalizzatore. Tale trasferimento di carica è accompagnato da una modificazione della ibridizzazione degli orbitali σ dell'azoto verso la configurazione diagonale più stabile. Stanno a favore di questa ipotesi, nel caso dei nitrili, l'accorciamento della distanza di legame CN in $CH_3CN \cdot BF_3$ rispetto alla molecola libera, determinato sperimentalmente con i raggi X [13], e recenti calcoli vibrazionali relativi ai composti

(2) Occorre osservare che nella molecola adsorbita si verifica una più marcata differenziazione dei legami $C_\alpha - S$ e $C_\beta - S$ venendo ad indebolirsi il primo e ad acquistare un più spiccato carattere di legame doppio il secondo. Inoltre anche l'accoppiamento meccanico fra le oscillazioni di valenza dei due legami si deve attuare in grado minore in questo caso: si può pertanto ragionevolmente considerare che alla oscillazione antisimmetrica $C_\alpha S C_\beta$ partecipi con maggior peso la vibrazione del legame $C_\beta - S$ e, viceversa, all'oscillazione simmetrica la vibrazione del legame $C_\alpha - S$.

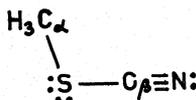
di addizione tra acidi di Lewis e CH_3CN che suggeriscono nella molecola complessata una elevazione della costante di forza k_{CN} dovuta ad effetto elettronico [14, 15, 16]. Il comportamento delle frequenze ν_{CN} e $\nu_{\text{C}_\beta\text{S}}$ sopra esposto è analogo a quello delle corrispondenti frequenze negli isotiocianati metallici [17].

La forma (b) è pertanto compatibile con i risultati spettroscopici.

L'adsorbimento della molecola di tiocianato di metile sul catalizzatore secondo la struttura (c) si verifica tramite una coppia di elettroni di non legame dello zolfo. All'atto dell'adsorbimento si ha pertanto un certo trasferimento di carica dallo zolfo all'atomo di alluminio superficiale del catalizzatore e l'atomo di zolfo viene ad acquistare una parziale carica positiva. La situazione elettronica che si viene allora a creare sull'atomo di zolfo sfavorisce, rispetto al caso della molecola libera, il contributo di risonanza della struttura coniugata (II).

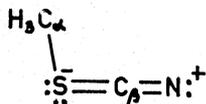


rispetto alla struttura predominante (I)



In questo modo si potrebbe qualitativamente spiegare, indipendentemente da ogni effetto dovuto ad accoppiamento meccanico, un parziale aumento della frequenza nitrilica ν_{CN} , dovuto ad effetto elettronico, ma rimarrebbe del tutto ingiustificato l'aumento della frequenza $\nu_{\text{C}_\beta\text{S}}$ (oscillazione antisimmetrica $\text{C}_\alpha\text{SC}_\beta$) sperimentalmente osservato. In analogia con il caso dei tiocianati metallici [17], in questo caso la frequenza $\nu_{\text{C}_\beta\text{S}}$ dovrebbe diminuire.

Qualora poi si invocasse, nella molecola adsorbita secondo la forma (c), l'utilizzazione - da parte dello zolfo parzialmente positivizzato - di un orbitale di tipo d esterno al guscio di valenza, si potrebbe pensare che una forma coniugata del tipo (III).

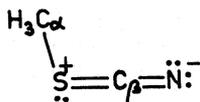


(III)

porti un piccolo contributo alla risonanza della molecola adsorbita, assieme alla struttura predominante (I). In questo caso però risulterebbe spiegabile soltanto l'innalzamento della frequenza $\nu_{\text{C}_\beta\text{S}}$ (oscillazione antisimm. $\text{C}_\alpha\text{SC}_\beta$), ma non quello della frequenza nitrilica, pur tenendo conto dell'effetto dovuto

all'accoppiamento meccanico. Ci sembra pertanto di poter concludere che la forma (*b*) di adsorbimento sul catalizzatore è quella che meglio interpreta i risultati sperimentali. Ad ulteriore conferma della validità della struttura (*b*) osserviamo che la molecola $\text{CH}_3\text{SCOCH}_3$ – che possiede un gruppo cromoforo simile a quello di CH_3SCN – interagisce con accettori di elettroni (I_2) tramite il solo ossigeno [9].

Per quanto riguarda l'azione metilante di CH_3SCN adsorbito su cloruro di alluminio, essa può essere dedotta in base al contributo di risonanza della struttura coniugata (II)



che diventa più efficace nella molecola adsorbita (schema *b*) rispetto a quella libera. È prospettabile infatti un indebolimento del legame $\text{C}_\alpha\text{—S}$ dovuto alla parziale carica positiva sull'atomo di zolfo.

L'indebolimento di tale legame appare poco appariscente dagli spettri u.r. in quanto intervengono sull'abbassamento della frequenza $\nu_{\text{C}_\alpha\text{S}}$ (oscillazione simm. di valenza $\text{C}_\alpha\text{SC}_\beta$), oltre all'effetto elettronico sopra detto, anche effetti di accoppiamento meccanico che si attuano in maniera diversa nella molecola libera e in quella adsorbita. Tra questi l'accoppiamento meccanico fra le oscillazioni di valenza $\nu_{\text{C}_\alpha\text{S}}$ e $\nu_{\text{C}_\beta\text{S}}$ risulta più efficiente nella molecola libera (rispetto a quella adsorbita) in modo che può esser preso, in prima approssimazione, il valor medio $\bar{\nu}$ (684 cm^{-1}) come valore indicativo della oscillazione del legame $\text{C}_\alpha\text{—S}$ non accoppiato. In tal modo l'effettivo abbassamento della frequenza $\nu_{\text{C}_\alpha\text{S}}$ (oscillazione simm. $\text{C}_\alpha\text{SC}_\beta$) della molecola adsorbita è in effetti più pronunciato di quanto non appaia dalla diminuzione $\Delta\nu$ osservata spettroscopicamente.

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico « G. Ciamician » dell'Università di Bologna, per l'ospitalità loro concessa nel detto Istituto e per le apparecchiature messe a disposizione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] S. C. JAIN e R. RIVEST, «Canadian Jour. Chem.», *43*, 787 (1965).
[2] G. A. OLAH, in *Friedel-Crafts and related reactions*, Vol. I, Intersc. Publ., New York 1963, p. 55.
[3] E. LIEBER, C. N. R. RAO e J. RAMACHANDAN, «Spectrochim. Acta», *13*, 296 (1959).
[4] F. A. MILLER e W. B. WHITE, «Z. Electrochem.», *64*, 701 (1960).
[5] N. S. HAM e J. B. WILLIS, «Spectrochim. Acta», *16*, 279 (1960).
[6] R. P. HIRSCHMANN, R. N. KNISELEY e V. A. FASSEL, «Spectrochim. Acta», *20*, 809 (1964).
[7] C. I. BEARD e B. P. DAIYLEY, «Jour. Amer. Chem. Soc.», *71*, 929 (1949).
[8] S. NAGAKAWA, S. TAKAHASHI, T. KOJIMA e C. C. LIN, «J. Mol. Spectr.», *14*, 201 (1964); «J. Chem. Phys.», *43*, 3583 (1965).
[9] R. J. NIEDZIELSKI, R. S. DRAGO e R. L. MIDDAGH, «Jour. Amer. Chem. Soc.», *86*, 1694 (1964).
[10] H. C. VOLGER e J. F. ARENS, «Rec. Trav. chim.», *77*, 1170 (1958).
[11] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», *35*, 218 (1963).
[12] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, «Rend. Accad. Naz. Lincei», *37* (1965) (in corso di stampa).
[13] J. L. HOARD, T. B. OWEN, A. BUZZEL e O. N. SALMON, «Acta Cryst.», *3*, 130 (1950).
[14] J. C. EVANS e G. Y. S. LO, «Spectrochim. Acta», *21*, 1033 (1965).
[15] I. R. BEATTIE e T. GILSON, «J. Chem. Soc.», 2292 (1964).
[16] R. A. WALTON, «Quart. rev.», *XIX*, 126 (1965).
[17] S. E. LIVINGSTONE, «Quart. rev.», *XIX*, 386 (1965).