
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIETTA
BERTOLUZZA MORELLI, CARLO CASTELLARI

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

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.3, p. 435–439.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_3_435_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 tiocianato di metile gasoso adsorbito su cloruro di alluminio solido.* Nota II di ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIETTA BERTOLUZZA MORELLI e CARLO CASTELLARI, presentata (*) dal Socio G. B. BONINO (**).

SUMMARY. — A varied spectroscopic behaviour in the infrared study of methylthiocyanate adsorbed on solid aluminum chloride catalyst has been observed.

We have seen marked modifications of ν_{CN} , $\nu_{\text{C}\alpha\text{S}}$ and $\nu_{\text{C}\beta\text{S}}$ frequencies. The strongest adsorption bands of methylisothiocyanate appear in the infrared spectrum of methylthiocyanate adsorbed on the catalyst in a « pseudo-liquid » state.

The isomerization of methylthiocyanate to methylisothiocyanate affords experimental evidence of methylating power of methyl thiocyanate adsorbed on the catalyst.

È stato detto in una precedente Nota [1] che i tiocianati alchilici si comportano da buoni agenti alchilanti in presenza di cloruro di alluminio dando origine a prodotti di alchilazione prevalentemente a catena non isomerizzata.

Non ci risulta che questo comportamento, osservato sperimentalmente [2], sia stato adeguatamente studiato prima, né abbiamo trovato in bibliografia indagini di natura spettroscopica in grado di evidenziare il fenomeno.

Nel lavoro precedente [1] era stato discusso, in base agli spettri u.r., il tipo di interazione fra catalizzatore e CH_3SCN adsorbito in « primo strato » ed era stato messo in evidenza un effettivo indebolimento del legame $\text{H}_3\text{C}-\text{S}$ della molecola, al quale si può ascrivere l'azione metilante della specie adsorbita.

Desideriamo riferire in questa Nota sui risultati ottenuti facendo via via adsorbire frazioni successive di tiocianato di metile gasoso sulla superficie del catalizzatore solido fino ad ottenere nelle condizioni finali uno strato « pseudo liquido ».

Si osservano in questi casi delle marcate modificazioni nello spettro u.r. della molecola organica delle quali ci sembra si debba tener conto nella utilizzazione pratica del tiocianato di metile come agente metilante. Si osserva anche, nelle condizioni finali di esperienza, una parziale isomerizzazione della molecola: questo fenomeno non ci risulta sia stato fino ad ora messo in evidenza per mezzo di misure spettroscopiche di adsorbimento del gas su catalizzatori.

(*) Nella seduta del 12 marzo 1966.

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

PARTE SPERIMENTALE.

In fig. 1 vengono riportati gli spettri u.r., fra 4 e 16 μ , di tiocianato di metile gasoso (*a*)⁽¹⁾, liquido (*b*) e adsorbito su cloruro di alluminio solido a temperatura ambiente (*c*, *d*, *e*).

Lo spettro (*c*) si riferisce al caso (già discusso nella nota I) in cui si era fatta adsorbire sul catalizzatore solido una frazione di gas appena sufficiente a permettere la rilevazione di uno spettro u.r.; lo spettro era stato quindi registrato dopo aver portato il sistema alla pressione di 10^{-4} — 10^{-5} mmHg. In (*d*) si riporta lo spettro ottenuto dopo aver fatto adsorbire sul catalizzatore una nuova frazione di gas⁽²⁾, in (*e*) quello ottenuto dopo aver fatto

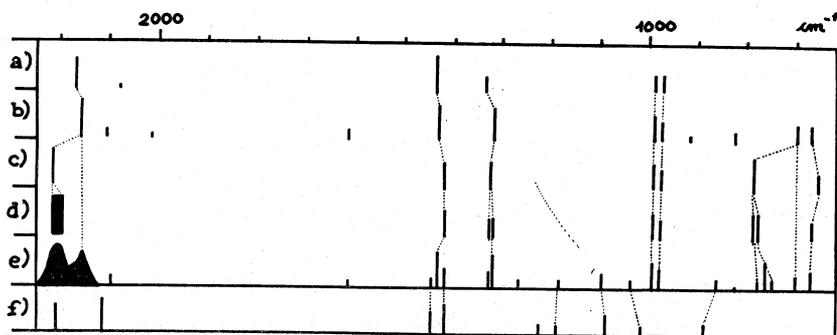


Fig. 1. - Spettri u.r.

a) tiocianato di metile vapore, *b*) tiocianato di metile liquido, *c*) *d*) *e*) tiocianato di metile adsorbito su AlCl_3 , *f*) isotiocianato di metile liquido (bande più intense).

adsorbire sullo strato del catalizzatore successive frazioni di tiocianato di metile gasoso fino ad ottenere nello spettro la comparsa di bande caratteristiche del tiocianato di metile liquido. Infine in fig. 1 *f* si riporta lo spettro dell'isotiocianato di metile liquido CH_3NCS come risulta dalla bibliografia [3, 4].

DISCUSSIONE.

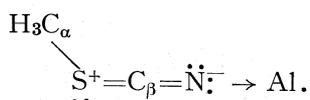
Dal confronto degli spettri di fig. 1 *a* e 1 *b* (tiocianato di metile gasoso e liquido) e 1 *c* (tiocianato di metile adsorbito in « primo strato » sul catalizzatore) si nota un netto spostamento della oscillazione di valenza C_βS verso le

(1) A temperatura ambiente non sono rilevabili nello spettro le bande relative alle oscillazioni dei legami $\text{C}_\alpha\text{—S}$ e $\text{C}_\beta\text{—S}$ in accordo con quanto osservato da altri Autori [3].

(2) Per ottenere lo spettro di fig. 1 *d* sono state eseguite numerose esperienze che si possono riferire a diversi casi compresi fra quelli limite (*c*) ed (*e*). La situazione esposta in fig. 1 *d* è quella intermedia ai due casi limite.

più alte frequenze (da 697 cm^{-1} nel liquido a 786 cm^{-1}) e di quella $C_{\alpha}S$ verso le più basse frequenze (da 670 cm^{-1} nel liquido a 655 cm^{-1}). Contemporaneamente si osserva un aumento della frequenza dell'oscillazione di valenza CN (da 2156 cm^{-1} nel liquido e 2168 cm^{-1} nel vapore a 2214 cm^{-1}) e minori variazioni delle frequenze relative alle oscillazioni di deformazione del gruppo metilico.

È stato dimostrato, nella Nota precedente [1], che CH_3SCN si adsorbe in « primo strato » (fig. 1 *c*) sul catalizzatore tramite l'atomo di azoto. L'aumento della frequenza $\nu_{C_{\beta}S}$ e l'abbassamento di quella $\nu_{C_{\alpha}S}$ veniva interpretato come principalmente dovuto ad un più effettivo contributo, alla risonanza della molecola, della forma



Si attribuiva invece ad un effetto di natura elettronica (perturbazione dell'ibridizzazione degli orbitali σ dell'azoto adsorbito) l'innalzamento della frequenza nitrilica, in analogia con quanto precedentemente osservato nel caso di CH_3CN [5] e ClCH_2CN [6] adsorbiti su AlCl_3 solido. Si era inoltre messo in evidenza che la differenza $\Delta\nu$ fra la frequenza $\nu_{C_{\alpha}S}$ propria della molecola adsorbita e quella $\bar{\nu}_{CS}$ « media » (684 cm^{-1}) propria della molecola libera può dare indicazione dell'indebolimento del legame $C_{\alpha}-S$ per adsorbimento della molecola e può quindi essere collegata all'azione metilante della specie adsorbita. Analogo ragionamento può essere fatto rispetto all'aumento della frequenza della oscillazione $C_{\beta}S$.

Facendo adsorbire ora una nuova frazione di gas sul catalizzatore si registra uno spettro u.r. del sistema (fig. 1 *d*) che presenta una maggiore complessità di bande rispetto al caso precedente (fig. 1 *c*); compare infatti nella zona delle oscillazioni di valenza dei legami $C-S$ più di un assorbimento: a 786 cm^{-1} e 774 cm^{-1} per quanto riguarda l'oscillazione $C_{\beta}S$ e a 662 cm^{-1} (banda larga) per l'oscillazione $C_{\alpha}S$. Contemporaneamente diminuisce l'intensità delle bande proprie del « primo strato » adsorbito.

Anche per quanto riguarda la zona delle oscillazioni del gruppo CN rileviamo nello spettro (fig. 1 *d*) un complesso e intenso assorbimento (probabilmente un doppietto) che si estende fra 2215 cm^{-1} e 2195 cm^{-1} . Minori modificazioni si hanno per le oscillazioni di deformazione del gruppo CH_3 .

La complessità dello spettro u.r. ora descritto (fig. 1 *d*) è indice di una complessa « situazione molecolare » del sistema; ai fini di una conveniente interpretazione dello spettro occorrerebbe tener conto a priori della possibilità di interazioni tra molecole di uno stesso strato e di strati diversi, in seguito ad adsorbimento in strati superiori al primo, od anche di eventuali modificazioni strutturali subite dal catalizzatore.

Senza entrare per ora in merito ad una discussione particolareggiata dello spettro — che esula dallo scopo di questa indagine e che sarà oggetto

di una prossima comunicazione - ci limitiamo ad osservare che il tiocianato di metile adsorbito in queste condizioni sul catalizzatore, si viene a trovare in una situazione molecolare complessiva meno perturbata rispetto a quella del « primo strato » adsorbito; si nota infatti che i valori delle frequenze delle oscillazioni $C_{\beta}S$, $C_{\alpha}S$ e CN sono compresi fra quelli delle oscillazioni proprie della molecola adsorbita in « primo strato » (fig. 1 *c*) e quelle delle oscillazioni proprie della molecola libera (fig. 1 *a*, 1 *b*). Analogo comportamento può essere attribuito all'azione metilante del sistema.

Infine, passando a considerare lo spettro di fig. 1 *e*, che si riferisce al caso dell'adsorbimento di CH_3SCN spinto fino ad ottenere uno strato superficiale « pseudo-liquido », notiamo una maggiore complessità di bande nella zona delle oscillazioni di valenza dei legami $C_{\beta}-S$ e $C_{\alpha}-S$; diminuiscono poi ulteriormente in intensità le bande $C_{\beta}S$ e $C_{\alpha}S$ che compaiono nello spettro del caso precedente. Notiamo inoltre un ulteriore allargamento della complessa banda nitrilica e la comparsa di alcune bande proprie di CH_3SCN liquido (ν_{CN} a 2156 cm^{-1} , $\nu_{C_{\beta}S}$ a 697 cm^{-1} , $\nu_{C_{\alpha}S}$ a 670 cm^{-1}). Infine la comparsa di alcune nette e caratteristiche bande che non sono attribuibili né a CH_3SCN libero né a CH_3SCN adsorbito; tali bande, come si vede dal confronto degli spettri di fig. 1 *e* e 1 *f*, corrispondono alle più intense dello spettro u.r. di isotiocianato di metile liquido CH_3NCS ; pertanto la loro comparsa nello spettro di tiocianato adsorbito sta ad attestare una parziale isomerizzazione della molecola nelle condizioni limite di esperienza sopra esposte (3).

Non ci è possibile per ora assegnare, anche in via del tutto qualitativa, un meccanismo di reazione al processo di isomerizzazione, in quanto lo studio di tale meccanismo non può essere disgiunto, nel nostro caso, da una adeguata interpretazione della posizione e delle intensità delle bande $C_{\beta}S$, $C_{\alpha}S$ e CN della sostanza adsorbita.

Desideriamo soltanto fare osservare che la isomerizzazione dei tiocianati alchilici avviene o termicamente [7], o catalizzata da sali metallici (ad esempio CdI_2 , $ZnCl_2$) [8], o in presenza di acidi forti [8], o di tiocianati alcalini [9].

Indipendentemente dai meccanismi proposti per la reazione di isomerizzazione nei casi sopra esposti [7, 9], ci preme far osservare che tale isomerizzazione avviene sempre in seguito ad una labilizzazione del legame H_3C-S .

Pertanto la parziale isomerizzazione a CH_3NCS per adsorbimento di CH_3SCN su cloruro di alluminio, come questa indagine mostra, può essere considerata una ulteriore conferma delle proprietà alchilanti del tiocianato di metile adsorbito.

(3) Data la complessità dell'intenso assorbimento nella zona nitrilica il cui andamento è schematizzato in fig. 1 *e*, non è possibile mettere in evidenza la presenza di una certa quantità di isotiocianato di metile dall'esame di questa zona spettrale soltanto. Inoltre le due bande della molecola di isotiocianato di metile liquido che cadono in questa zona sono accoppiate fra loro per risonanza di FERMI [3, 4]; tale interazione può verificarsi in grado diverso per la molecola di isotiocianato di metile presente nel nostro sistema e pertanto non ci si deve aspettare una coincidenza con le bande del liquido.

Si ringrazia vivamente il prof. G.B. Bonino per i consigli ed i suggerimenti dati nel corso della presente indagine.

Si ringrazia il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico « G. Ciamician » dell'Università di Bologna, per avere gentilmente messo a disposizione le apparecchiature necessarie a questa ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 40, 179 (1966).
- [2] G. A. OLAH, in *Friedel-Crafts and related reactions*, vol. I, Interscience Publis., New York 1963, p. 55.
- [3] F. A. MILLER e W. B. WHITE, « Z. Electrochem. », 64, 701 (1960).
- [4] N. S. HAM e J. B. WILLIS, « Spectrochim. Acta », 16, 279 (1960).
- [5] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 35, 218 (1963).
- [6] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 39, 232 (1965).
- [7] P. A. S. SMITH e D. W. EMERSON, « Jour. Amer. Chem. Soc. », 82, 3076 (1960) e bibliografia ivi riportata.
- [8] E. SCHMIDT, W. STRIEWSKY, M. SEELELDER e F. HITZLER, « Ann. », 568, 192 (1950).
- [9] A. FAVA, A. ILCETO e S. BRESADOLA, « Jour. Amer. Chem. Soc. », 87, 4791, (1965) e bibliografia ivi riportata.