
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

JEAN GERBIER, VINCENZO LORENZELLI

Momenti dipolari e formazione di complessi per trasferimento di crica

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.3, p. 440–444.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_3_440_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. — *Momenti dipolari e formazione di complessi per trasferimento di carica* (*). Nota di JEAN GERBIER e VINCENZO LORENZELLI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Measurements of dielectric constants and refractive indexes have enabled us to study the formation of charge transfer complexes between several electron donors (benzene, *p*-xylene, mesitylene, diethyl ether) and several electron acceptors (iodine, sulfur dioxide, antimony trichloride and aluminium trichloride).

In un precedente lavoro [1], dedicato ai complessi per trasferimento di carica tra differenti idrocarburi benzenici non polari e lo iodio, abbiamo mostrato che i momenti dipolari misurati per i complessi si possono attribuire al trasferimento elettronico ed aumentano con il diminuire del potenziale di ionizzazione del carburo, che corrisponde ad un aumento del suo « potere donatore di elettroni ». Vengono studiati in questo lavoro i complessi formati da diversi donatori, di potenziale di ionizzazione differente (benzolo, *p*-xilolo, mesitilene, etere dietilico) con alcuni accettori di affinità elettronica differente (SO₂, I₂, SbCl₃, AlCl₃). Le misure di costante dielettrica e di indice di rifrazione sono state eseguite su soluzioni molto diluite dell'accettore nel donatore (frazione molare compresa tra 0,001 e 0,01). I momenti dipolari μ_c dei complessi sono stati calcolati con la formula di Onsager [2], considerando che, nella soluzione ogni molecola di accettore è associata con una molecola di donatore. In Tabella I i donatori D sono classificati per ordine di potenziale di ionizzazione decrescente [3, 4] e gli accettori A per ordine di affinità elettronica crescente [5, 6].

TABELLA I.

| A \ D | Esano μ_A | Etere dietilico μ_C $\mu_C - \mu_D$ | | Benzolo μ_C | <i>p</i> -xilolo μ_C | Mesitilene μ_C |
|-----------------------------|------------------|--|------|--------------------|-----------------------------|-----------------------|
| SO ₂ | 1,42 | 3,09 | 1,66 | 1,54 | 1,65 | 1,64 |
| I ₂ | 0 | 1,93 | 0,50 | 0,58 | 0,79 | 1,38 |
| SbCl ₃ | 2,56 | 6,99 | 5,56 | 3,93 | 4,02 | 4,14 |
| AlCl ₃ | (0) | 8,64 | 7,21 | — | 3,18 | — |

(*) Lavoro eseguito in collaborazione tra il Laboratoire de Physique Moléculaire della Facoltà di Scienze di Poitiers, ed il Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. (Genova), diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1966.

Iodio. – I momenti dipolari misurati [1] in soluzione nel benzolo, nel *p*-xilolo e nel mesitilene sono dovuti unicamente al trasferimento di carica, dato che lo iodio e gli idrocarburi benzenici impiegati non sono polari. Essi aumentano al diminuire del potenziale di ionizzazione del donatore: questo indica un aumento del contributo della « forma dativa », cioè un aumento del rapporto b/a dei coefficienti dell'espressione

$$\psi = a\psi(A, D) + b\psi(A^- B^+)$$

dove ψ rappresenta la funzione d'onda del complesso, $\psi(A, D)$ la funzione non legante e $\psi(A^- D^+)$ la funzione legante.

Nel caso del complesso etere-iodio si può considerare che il contributo della molecola di etere al momento totale $\mu_c = 1,93$ D non differisca sensibilmente dal valore del momento misurato allo stato puro ($\mu_D = 1,43$ D), cioè che la molecola non sia modificata in maniera importante nel complesso. Questo si giustifica in base ai dati di diffrazione elettronica, anche nei casi nei quali la molecola di etere è associata con un accettore molto forte, quale il trifluoruro di boro [7]. Tali dati mostrano anche che l'associazione con l'etere corrisponde ad un complesso 1 : 1 e che si può ragionevolmente scartare la possibilità della formazione di un complesso (etere)₁(accettore)₂, che poteva ritenersi possibile a priori. Si può dunque considerare che il trasferimento di elettroni avvenga secondo l'asse di simmetria della molecola dell'etere, cioè che μ_D e μ_T (momento corrispondente al trasferimento di elettroni) siano colineari. Questo permette di determinare per differenza un valore $\mu_T = 0,50$ D, inferiore a quello ottenuto per il complesso benzolo-iodio. Questo indica un potere donatore di elettroni dell'etere inferiore a quello del benzolo, in accordo con il suo potenziale di ionizzazione più elevato.

Anidride solforosa. – L'anidride solforosa è un debole accettore di elettroni (affinità elettronica 0,3 eV [5]): abbiamo potuto confermarlo con uno studio spettroscopico nell'ultravioletto della vibrazione ν_3 che si rivela particolarmente sensibile ai solventi utilizzati [8]. Otteniamo i risultati seguenti:

| Solvente | gas | esano | etere | benzolo | <i>p</i> -xilolo | mesitilene |
|-----------------------------|------|-------|-------|---------|------------------|------------|
| ν_3 (cm ⁻¹) | 1360 | 1346 | 1333 | 1333 | 1333 | 1331 |

Il diagramma K.B.M., costruito in base a questi valori ed alle nostre misure di indice di rifrazione n , mostra (fig. 1) che i punti relativi alle soluzioni in etere, in benzolo, in *p*-xilolo ed in mesitilene sono nettamente al di fuori della retta teorica, ciò che indica, in questo caso, un'interazione SO₂-solvente.

L'esame delle misure dielettriche permette di precisare la natura di questa interazione. L'aumento di momento dipolare al passaggio dalla soluzione in esano a quella in idrocarburi benzenici si può attribuire ad un trasferimento di elettroni, nel quale l'anidride solforosa si comporta da accettore. Il momento di trasferimento di carica vale dunque tra 0,12 e 0,23 D, ed è nettamente più debole che nel caso dello iodio, in accordo con la differenza delle affinità elet-

troniche (0,3 eV per SO_2 ; 0,8 eV per I_2 [5]). Questa differenza di acidità è già stata constatata da altri Autori [9] in base a studi termodinamici.

Il valore $\mu_C = 3,09$ D ottenuto per il complesso etere- SO_2 si deve considerare come la risultante del momento μ_D dell'etere, μ_T del trasferimento di carica e μ'_A di SO_2 associata: ne risulta $\mu_T + \mu'_A = 1,66$ D. Questo valore, confrontato con quello ottenuto in soluzione nel benzolo, è superiore a quanto

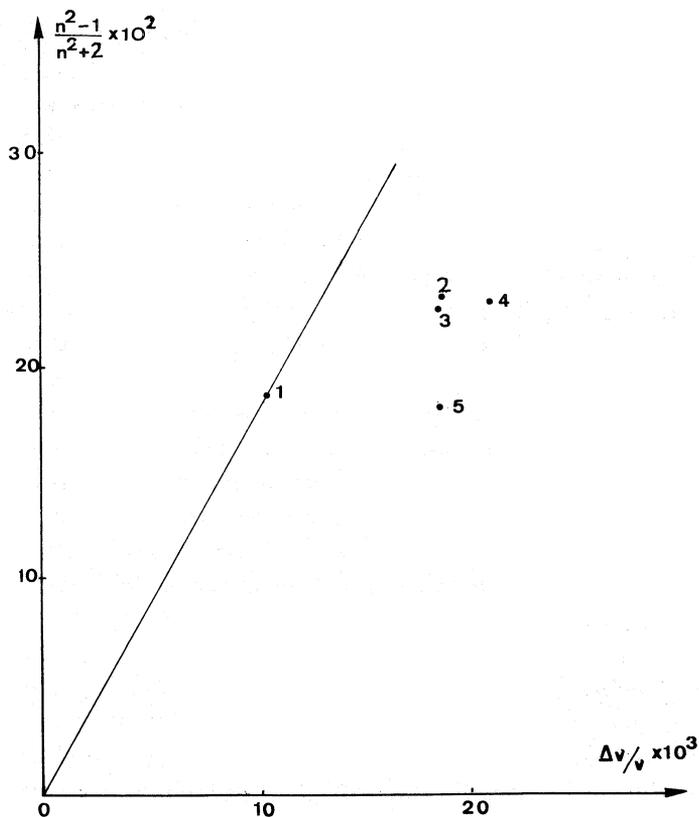


Fig. 1. - Diagramma Kirkwood-Bauer-Magat per la vibrazione ν_3 dell'anidride solforosa in differenti solventi:

1) esano; 2) benzolo; 3) *p*-xilolo; 4) mesitilene; 5) etere dietilico.

si poteva prevedere, dato che l'etere possiede un potere donatore di elettroni inferiore a quello del benzolo. L'eccesso può essere però attribuito ad una polarizzazione indotta della molecola SO_2 impegnata nel complesso, a causa della prossimità della molecola associata di etere. Il contributo μ'_A della molecola SO_2 al momento totale μ_C del complesso è allora superiore a quello della molecola libera: l'interazione etere- SO_2 è dunque la sovrapposizione di un'interazione per trasferimento di elettroni e di un'interazione per polarizzazione indotta.

Tricloruro d'antimonio. – Lo studio in soluzione esanica fornisce per la molecola non perturbata un momento dipolare $\mu_A = 2,56$ D: questo conferma che la molecola non è piana. I risultati ottenuti per le soluzioni negli idrocarburi aromatici indicano un'interazione per trasferimento di elettroni corrispondente ad un momento μ_T che varia tra 1,37 e 1,58 D, dal benzolo al mesitilene. Il momento $\mu_C = 6,99$ D, ottenuto per il complesso etere-SbCl₃, si deve considerare composto, come nel caso precedente, dalla somma vettoriale di tre momenti μ_D , μ_T e μ'_A . Conservando per μ_D il valore ottenuto allo stato liquido (1,43 D), cioè supponendo che la molecola di etere non sia deformata in maniera importante nel complesso, si ottiene $\mu_C - \mu_D = \mu_T + \mu'_A = 5,56$ D. Tale valore, molto superiore a quello ottenuto in soluzione benzenica, indica che nel complesso etere-SbCl₃ esiste una polarizzazione importante della molecola di accettore. L'interazione, come nel caso precedente, risulta quindi dalla sovrapposizione di un'interazione per trasferimento di carica e di un'interazione per polarizzazione indotta.

Tricloruro di alluminio. – Le difficoltà tecniche (insolubilità o precipitazione) non ci hanno permesso di studiare le soluzioni in esano, benzolo e mesitilene.

Lo studio teorico della molecola AlCl₃ mostra che allo stato isolato essa deve essere piana, come la molecola BCl₃ [10]. Una tale molecola non possiede momento dipolare, ma già in soluzione nel *p*-xilolo noi troviamo 3,18 D, valore che non può giustificarsi con un semplice trasferimento di carica tra il ciclo benzenico e la molecola AlCl₃ (il momento dovuto al trasferimento di carica nel complesso *p*-xilolo-SbCl₃ è soltanto di 1,56 D). Bisogna dunque pensare che nel complesso, la molecola AlCl₃ subisca una deformazione analoga a quella proposta da Eliezer [11] nel caso di HgCl₂ in soluzione nel benzolo, e confermata dai nostri studi in corso, per assorbimento ultrarosso e con misure di momento dipolare, su vari complessi per trasferimento di carica tra alogenuri di mercurio e differenti donatori. Il trasferimento di elettroni dall'anello benzenico sull'orbitale libero dell'alluminio provoca quindi almeno un parziale cambiamento dello stato di ibridizzazione di quest'atomo: la molecola AlCl₃ impegnata nel complesso non è più piana, ma possiede un momento dipolare che contribuisce in maniera determinante al momento dipolare totale μ_C . Un calcolo semplice ed approssimato del momento dipolare della molecola AlCl₃ in base alle elettronegatività degli atomi componenti, eseguito considerando l'atomo di alluminio in uno stato di ibridizzazione tetragonale, fornisce un valore di 1,5 D. Questo risultato, confrontato con i nostri valori sperimentali, è dunque compatibile con l'ipotesi di una struttura tetraedrica del tricloruro di alluminio nel complesso. È importante notare che in questo caso l'interazione è dovuta unicamente al trasferimento di elettroni, e non al fenomeno di polarizzazione indotta, dato che la molecola del *p*-xilolo non è polare.

Nel caso della soluzione in etere, il momento dipolare elevato che noi osserviamo si può invece spiegare considerando che nel complesso la molecola AlCl₃ abbia perduto la sua planarità, e che inoltre si sia prodotto

un fenomeno di polarizzazione indotta, come nel caso del complesso etere-SbCl₃, ed in accordo con l'ipotesi avanzata da altri Autori per il complesso analogo etere-BF₃ [7, 12].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] J. GERBIER, « C. R. Acad. Sciences », 261, 5037 (1965).
- [2] L. ONSAGER, « J. Amer. Chem. Soc. », 58, 1486 (1936).
- [3] A. TRAMER, « Bull. Acad. Polon. Sc. », 12, 669 (1964).
- [4] M. R. BASILA, E. L. SAIER e L. R. COUSINS, « J. Amer. Chem. Soc. », 87, 1665 (1965).
- [5] G. BRIEGLER, *Elektronen Donator-Acceptor Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin 1961.
- [6] G. MILAZZO, *Electrochemistry*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1963.
- [7] S. H. BAUER, G. R. FINLAY e A. W. LAUBENGAYER, « J. Amer. Chem. Soc. », 65, 889 (1943).
- [8] J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*, Springer-Verlag, Berlin 1956, Band XXVI, p. 775.
- [9] R. S. DRAGO e D. A. WENZ, « J. Amer. Chem. Soc. », 84, 526 (1962).
- [10] MOELWYN HUGHES, *Physical Chemistry*, Pergamon Press, 1961, p. 499.
- [11] I. ELIEZER, « J. Chem. Phys. », 41, 3276 (1964).
- [12] A. W. LAUBENGAYER e G. R. FINLAY, « J. Amer. Chem. Soc. », 65, 884 (1943).