
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIANFRANCO FABBRI,
GIOVANNI FARNÉ

Spettri ultrarossi di alcool metilico gassoso adsorbito su catalizzatore di cloruro di alluminio solido

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.6, p.
1045–1051.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_6_1045_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 alcool metilico gasoso adsorbito su catalizzatore di cloruro di alluminio solido* (*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIANFRANCO FABRI e GIOVANNI FARNÉ, presentata (**)
dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The infrared spectra of gaseous methanol adsorbed on solid aluminum chloride catalyst are investigated to afford a spectroscopic contribution to knowledge of the alkylation mechanism of this alcohol with aluminum chloride.

Three types of adsorbed species are found in equilibrium depending on the vapour tension of adsorbing gas.

The spectroscopic results suggest a weakness of CO bond in the adsorbed molecules and they spectroscopically confirm the alkylation mechanism of alcohol with aluminum chloride catalyst supposed by other authors.

Nel quadro delle ricerche spettroscopiche di questo Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. sull'adsorbimento di vapori su superfici di catalizzatori solidi [1], abbiamo esaminato gli spettri ultrarossi del sistema alcool metilico gasoso-cloruro di alluminio, dato l'interesse che presenta il cloruro di alluminio come catalizzatore di molte reazioni dell'alcool, e in particolare della reazione di alchilazione [2, 3].

Gli spettri sono stati registrati con uno spettrografo Leitz a doppio raggio, con ottica in salgemma, nella zona tra 2 e 15 μ , facendo adsorbire, secondo la tecnica descritta nelle Note precedenti [1], vapori di alcool metilico anidri su uno strato di cloruro di alluminio.

In fig. 1, accanto agli spettri U.R. di alcool metilico gasoso (fig. 1 *a*) e liquido (fig. 1 *b*), sono riportati gli spettri, nella zona tra 6 e 11 μ , di alcool metilico adsorbito su tre diversi campioni di cloruro di alluminio, alle pressioni di vapore di circa 50 mmHg (fig. 1 *e*), 65 mmHg (fig. 1 *d*) e circa 80 mmHg (fig. 1 *c*). I tre campioni, per evacuazione spinta (10^{-5} mmHg), danno origine a spettri fra loro equivalenti schematizzati in fig. 1 *f*.

Gli spettri di tre campioni di fig. 1, mostrano, rispetto a quelli dell'alcool gasoso e liquido, differenze localizzabili soprattutto nella zona delle frequenze ν_{CO} (con nuove bande a 1023, 978, 943 cm^{-1}) e a 1194 cm^{-1} (con la comparsa di una nuova banda). Mostrano inoltre tra loro differenze nell'intensità relativa delle bande. Ciò potrebbe essere attribuito a differenti situazioni nell'adsorbimento.

D'altra parte l'identità degli spettri ottenuti sui tre campioni dopo evacuazione spinta (fig. 1 *f*) suggerisce l'esistenza, in queste condizioni, di una

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

(**) Nella seduta del 22 giugno 1966.

unica specie alcoolica adsorbita. Essa è caratterizzata dal seguente andamento spettrale:

un intenso assorbimento a 1023 cm^{-1} : esso è presente alle pressioni più alte e si intensifica nel procedere dell'evacuazione. R. G. Greenler [4] ha osservato un assorbimento a 1040 cm^{-1} nello spettro del metossido di alluminio $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ e a 1030 cm^{-1} in quello dell'alcool metilico adsorbito su allumina, in condizioni spinte di evacuazione, che ha attribuito alla oscillazione di valenza ν_{CO} del composto metossilico superficiale $\text{Al}-\text{OCH}_3$.

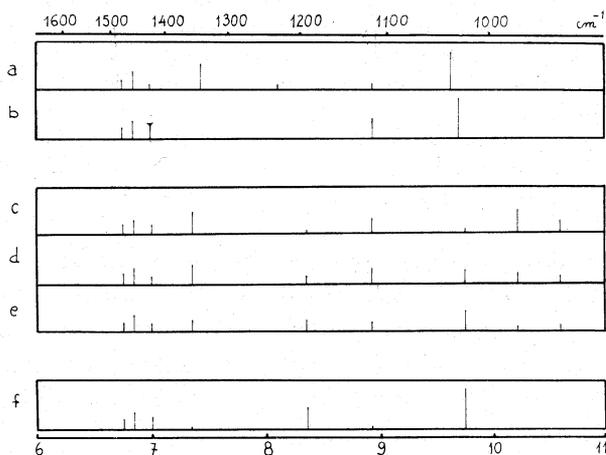


Fig. 1. - Spettri U.R.

a) alcool metilico vapore; b) alcool metilico liquido; c) alcool metilico adsorbito su AlCl_3 a 80 mmHg; d) alcool metilico adsorbito su AlCl_3 a 65 mmHg; e) alcool metilico adsorbito su AlCl_3 a 50 mmHg; f) alcool metilico adsorbito su AlCl_3 a 10^{-5} mmHg.

In analogia saremmo quindi indotti a ritenere, pure nel nostro caso, una origine simile per la banda in esame:

un forte indebolimento, via via accentuato al procedere dell'evacuazione, delle bande a 1360 e 1118 cm^{-1} , riferibili, in analogia con le attribuzioni di M. Falk e E. Whalley [5] sull'alcool gasoso e liquido, la prima ad una oscillazione prevalentemente di deformazione δ_{OH} , la seconda ad una oscillazione prevalentemente « rocking » CH_3 dell'alcool adsorbito. Infatti è noto [6] che l'assorbimento a 1346 cm^{-1} dell'alcool gasoso è riferibile ad un modo di vibrazione che coinvolge principalmente la oscillazione δ_{OH} e in maniera minore la « rocking » CH_3 , mentre quello a 1116 cm^{-1} è riferibile principalmente alla oscillazione « rocking » CH_3 , e in minor grado a quello δ_{OH} e ν_{CO} ;

la scomparsa quasi totale della banda riferibile alla oscillazione di valenza ν_{OH} ; questa banda negli spettri dei sistemi in equilibrio con il gas a più alte pressioni di vapore appare larga, piuttosto intensa e spostata verso le minori frequenze rispetto all'alcool vapore (3687 cm^{-1}) [4] e liquido

(3337 cm^{-1}) [4]. Per evacuazione tale banda diminuisce progressivamente la sua intensità relativa. Il comportamento di questa banda che diminuisce di intensità al procedere dell'evacuazione e il concomitante forte indebolimento della banda a 1360 cm^{-1} starebbe a dimostrare la progressiva diminuzione nel sistema dei gruppi OH al procedere della evacuazione, fino a giungere ad una loro quasi totale scomparsa a 10^{-5} mmHg.

Per quanto riguarda la situazione del gruppo CH_3 nella molecola di alcool metilico adsorbito (fig. 1f) osserviamo che le oscillazioni di deformazione δ_{CH_3} a 1474, 1457 e 1415 cm^{-1} risultano praticamente coincidenti, in posizione e struttura, con quelle dell'alcool libero, in ogni condizione di esperienza.

Da tutto l'insieme di dati esposti ci sembra si possa prospettare l'ipotesi che, in condizioni di evacuazione spinta (fig. 1f), la specie adsorbita possa rappresentarsi come



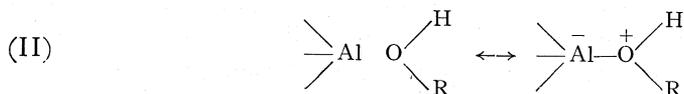
formatasi per eliminazione del protone ossidrilico dell'alcool adsorbito, con formazione di HCl come già altri Autori [7] hanno suggerito studiando le reazioni fra alcool metilico liquido e cloruro di alluminio. A convalida della ipotesi della formazione di un complesso superficiale del tipo I osserviamo nello spettro di fig. 1f, oltre alle bande discusse, la comparsa di un assorbimento a 1194 cm^{-1} non riferibile ad alcool libero, nè a cloruro di alluminio, e che in accordo con A. A. Babushkin [8] (il quale ha rilevato ed assegnato un assorbimento analogo a ~ 1100 cm^{-1} per il sistema alcool metilico-allumina) potrebbe essere attribuito alla oscillazione $\nu_{\text{Al-O}}$ della specie (I).

In base alle conclusioni fino ad ora tratte sul sistema cloruro di alluminio-alcool metilico alla pressione di 10^{-5} mmHg, possiamo ora esaminare gli spettri dello stesso sistema a pressioni più elevate (fig. 1c, d, e). Si nota nella zona della oscillazione ν_{CO} un insieme di tre bande localizzate a 1023, 978 e 943 cm^{-1} ; di queste, per evacuazione, quella a 1023 cm^{-1} si intensifica, mentre le due rimanenti subiscono una progressiva diminuzione nella loro intensità relativa, fino a scomparire a 10^{-5} mmHg (fig. 1f).

La componente a 1023 cm^{-1} è riferibile, come già si è detto, alla specie adsorbita secondo la forma (I), mentre le altre due potrebbero venir attribuite ad oscillazioni di valenza ν_{CO} di altre specie adsorbite, sensibili alle condizioni di pressione. In particolare la banda a 943 cm^{-1} è la prima a comparire nello spettro quando il catalizzatore è posto a contatto con piccole quantità di vapori di alcool.

Aumentando la pressione di vapore si osserva la comparsa di una nuova banda, a 978 cm^{-1} che aumenta di intensità all'aumentare della pressione. Alla pressione di circa 50 mmHg si osserva lo spettro schematizzato in fig. 1e. A più alta pressione di vapore compaiono simultaneamente gli spettri di fig. 1d, c.

Questo insieme di dati potrebbe suggerire l'esistenza, alle più basse pressioni - sotto i 50 mmHg - di una specie molecolare sulla superficie del catalizzatore rappresentabile, in uno schema di risonanza, con le strutture



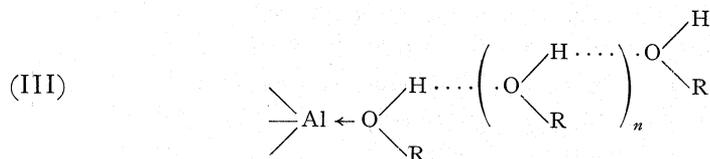
o con un unico simbolo di legame dativo



Gli atomi di alluminio superficiali del catalizzatore agiscono da elettroni-accettori e gli atomi di ossigeno delle molecole di alcool da elettroni-datori.

L'interazione alluminio-ossigeno comporta un indebolimento del legame O—R e può giustificare uno spostamento dell'assorbimento ν_{CO} verso le più basse frequenze. Pertanto la banda a 943 cm^{-1} , prima a comparire nello spettro, potrebbe essere attribuibile alla oscillazione di valenza ν_{CO} di molecole d'alcool adsorbite secondo lo schema (II) ⁽¹⁾.

La banda a 978 cm^{-1} compare successivamente a quella a 943 cm^{-1} ; essa può quindi essere attribuita ad oscillazioni di valenza ν_{CO} di molecole d'alcool associate ed adsorbite dopo la formazione di un primo strato di tipo (II) sulla superficie del catalizzatore. La situazione può essere schematizzata come segue:



Dall'esame della fig. 1 (*c, d, e*) si è osservato che le intensità relative delle componenti ν_{CO} esaminate variano in funzione della pressione del gas in equilibrio. Ciò potrebbe stare a mostrare che le forme (I), (II) e (III) sussistono in ben determinate condizioni di pressione del gas in equilibrio col catalizzatore.

In un sistema in equilibrio alla pressione di saturazione dell'alcool, la componente a 978 cm^{-1} (riferibile alla forma III) è intensissima e assai allargata, tale da mascherare la zona spettrale immediatamente a più bassa frequenza. In queste condizioni si ha inoltre nello spettro la comparsa di una

(1) La banda dovuta alla oscillazione ν_{OH} appare nello spettro in esame a più bassa frequenza rispetto a quella del vapore e più allargata, mentre la banda δ_{OH} si sposta alle più alte frequenze. Ciò potrebbe far pensare alla esistenza di interazioni fra l'idrogeno ossidrilico e la superficie del catalizzatore, come pure ad un inizio di associazione tra le molecole di alcool. La prima possibilità potrebbe rappresentare la fase iniziale del meccanismo di eliminazione di HCl, eliminazione che è stata osservata da J. F. NORRIS e J. N. INGRAHAM [7] in sistemi alcool metallico - cloruro di alluminio.

nuova banda a 1029 cm^{-1} , a frequenza cioè uguale a quella propria dell'alcool metilico liquido; questa banda scompare per leggera evacuazione.

L'andamento degli spettri in funzione della pressione starebbe quindi ad indicarci che, se alla pressione di 10^{-5} mmHg del gas in equilibrio esiste nel sistema una forma adsorbita schematizzabile secondo (I), a pressioni più alte assumerebbero importanza anche le forme del tipo (II) e (III). Alla pressione di vapore saturo si aggiungerebbe a queste una quarta forma, in cui la struttura dell'alcool adsorbito sarebbe assai simile a quella del liquido.

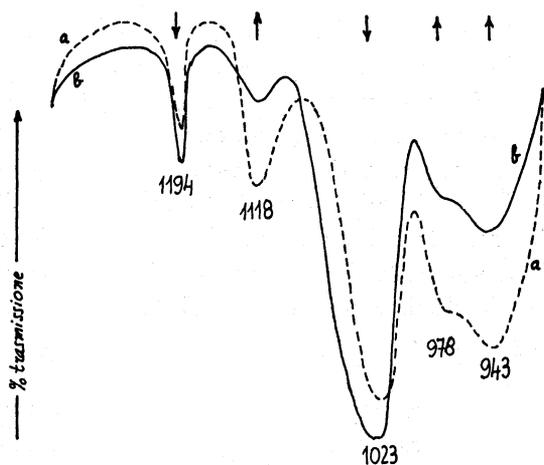


Fig. 2. - Spettri U.R. del sistema $\text{AlCl}_3\text{--CH}_3\text{OH}$ in equilibrio con alcool metilico gasoso alla pressione di circa 50 mmHg a 25°C .

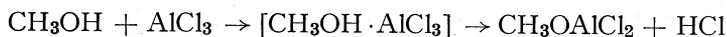
a) Appena introdotto il gas nella cella. b) Dopo circa 15 minuti dalla introduzione. Le frecce indicano il modo con cui variano le intensità delle bande all'aumentare del tempo di contatto del gas sul catalizzatore.

Per quanto si riferisce alle bande a 1118 («rocking» CH_3) e 1194 (ν_{AlO}) cm^{-1} , di cui si è detto in precedenza, osserviamo che la intensità relativa della prima varia proporzionalmente a quella della banda ν_{CO} a 978 cm^{-1} , mentre quella della seconda proporzionalmente a quella della banda a 1023 cm^{-1} . Ciò ci porta ad attribuire l'assorbimento a 1118 cm^{-1} a molecole adsorbite nella forma (III), quello a 1023 cm^{-1} a molecole adsorbite nella forma (I), in accordo con le attribuzioni precedentemente formulate per i due assorbimenti.

In fig. 2 è riportato il comportamento delle bande a 1194 , 1118 , 1023 , 978 e 943 cm^{-1} in funzione del tempo di esposizione del catalizzatore al gas alla pressione di circa 50 mmHg. La fig. 2 a rappresenta il primo spettro rilevabile subito dopo l'introduzione del gas, la 2 b dopo circa 15 minuti di contatto; quest'ultimo spettro non si modifica sostanzialmente per ulteriore tempo di contatto.

Dalla figura si può rilevare l'esistenza di un equilibrio fra le forme (I), (II), e (III) prima discusse in funzione del tempo fino al raggiungimento di una situazione di stazionarietà dopo circa 15 minuti.

Si è detto che una delle principali reazioni dell'alcool metilico catalizzata da cloruro di alluminio è la reazione di alchilazione. Per essa è stato proposto [2, 3, 7] il meccanismo



Esso suppone la formazione del composto metossilico $\text{CH}_3\text{OAlCl}_2$ per eliminazione di HCl dal composto di addizione $[\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{AlCl}_3]$. In condizioni limite è prevista anche la formazione del cloruro di metile CH_3Cl .

Le misure spettroscopiche U.R. da noi eseguite su alcool metilico adsorbito su AlCl_3 , a temperatura ambiente e a varie tensioni di vapore, convalidano in gran parte il meccanismo di cui sopra, del quale fino ad ora, per quanto ci risulta, non era stata data evidenza di natura spettroscopica.

Dai risultati da noi ottenuti in questa indagine ci sembra inoltre di poter indicare che le specie adsorbite di struttura (II) e (III), per le quali si ha, rispetto alla molecola libera, una forte diminuzione della frequenza ν_{CO} e quindi un indebolimento del legame corrispondente, siano le più reattive nella reazione di alchilazione dell'alcool metilico adsorbito su catalizzatore cloruro di alluminio.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per averci proposto l'argomento della presente ricerca, per i consigli e le discussioni e per i mezzi messi a disposizione.

Ringraziamo il prof. G. Semerano per la cortese ospitalità concessa a Bologna nell'Istituto Chimico «G. Ciamician» per l'esecuzione di alcune misure.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. BONINO, O. SALVETTI e G. FABBRI, «Ann. Chim.», 52, 828 (1962);
 G. FABBRI e F. GESMUNDO, «Ann. Chim.», 52, 1327 (1962);
 A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», VIII, 35 218 (1963);
 A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, idem, VIII, 36 482 (1964);
 A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, idem, VIII, 36, 178 (1964);
 A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, «Rend. Accad. Naz. Lincei», VIII, 37, 424 (1964);
 A. BERTOLUZZA e G. FABBRI, idem, VIII, 37, 432 (1964);
 A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, idem, VIII, 38, 145 (1965);
 A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, VIII, 38, 686 (1965);
 A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, idem, VIII, 39, 233 (1965);
 A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, VIII, 39, 306 (1965);
 A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, in c.s. sui «Rend. Accad. Naz. Lincei», Febbraio 1966;
 A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, idem, in c.s. Febbraio 1966.

- [2] C. A. THOMAS, *Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry*, Reinhold Publ. Corp., New York 1941.
- [3] G. OLAH, *Friedl-Crafts and related reactions*, Interscience Publ. New York, 1963.
- [4] « J. Chem. Phys. », 37, 2094 (1962).
- [5] « J. Chem. Phys. », 34, 1554 (1961).
- [6] M. MARGOTTIN MACLOU, « J. phys. radium », 21, 634 (1960); C. TANAKA, K. KURATANI e S. I. MIZUSHIMA, « Spectrochim. Acta », X, 4^o, 265 (1957).
- [7] J. F. NORRIS e J. N. INGRAHAM, « J.A.C.S. », 60, 1421 (1938); 61, 1413 (1939).
- [8] A. A. BABUSHKIN, *Poverkhnost. Khim. Soedinen. i Rol v Yavleniykal Adsorbtsii*, Sbornik Trudov Konferents. Adsorbtsii, 1957, 246; « Chem. Abstr. », 51, 17454f (1957); A. A. BABUSHKIN, A. V. UVAROV e L. A. IGNAT'ÉVA, « Fiz. Sbornik L'ov Univ. », 161 (1957); « Chem. Abstr. », 55, 17215 (1961).