
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOV. BATTISTA BONINO

**Sulla formazione di ioni "ossicarbonio" da cloruri
degli acidi alifatici saturi e α -clorosostituiti in fase
vapore 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.6, p. 993–998.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_6_993_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/>

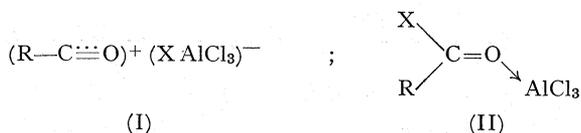
Chimica. — *Sulla formazione di ioni « ossicarbonio » da cloruri degli acidi alifatici saturi e α -clorosostituiti in fase vapore su cloruro di alluminio solido.* Nota I (*) di ALESSANDRO BERTOLUZZA e GIOV. BATTISTA BONINO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The infrared spectra of two series of aliphatic acyl chloride $\text{RCOCl}_{(1)}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$ e $\text{iso-C}_3\text{H}_7$) and $\text{R}'\text{COCl}_{(2)}$ ($\text{R}' = \text{ClCH}_2, \text{Cl}_2\text{CH}, \text{Cl}_3\text{C}$) adsorbed on AlCl_3 catalyst are investigated in the spectral range of ν_{CO} frequencies.

« Oxocarbonium » adsorbed ions ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}\rightarrow\text{AlCl}_3$)⁺ and undissociated species adsorbed on the catalyst $\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \rightarrow \text{AlCl}_3 \right)$ are formulated for the molecules of series (1); undissociated species only are formulated for the molecules of series (2).

The influence of the radical on the electronic structure of the functional group $-\text{COCl}$ is supposed the main cause of this behaviour.

Nel programma di ricerche di questo Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. sulla reattività di sostanze adsorbite in fase gasosa su cloruro di alluminio solido, è già stata spettroscopicamente messa in evidenza l'azione acilante del cloruro di acetile [1], dell'anidride acetica [2] e di altre anidride miste alifatiche sature [3] tramite la formazione di due tipi di specie adsorbite:



$\text{X} = \text{Cl}, \text{OCOR}'.$

Caratteristica per questi sistemi acilanti è la formazione nello stato adsorbito di ioni ossicarbonio (I) $(\text{RCO})^+$ che si originano contemporaneamente alla specie (II) indissociata adsorbita tramite il gruppo carbonilico.

A completamento di queste ricerche desideriamo discutere in questa Nota sulla formazione di ioni ossicarbonio in una serie di cloruri di acidi alifatici saturi e α -clorosostituiti, prendendo in esame la « situazione elettronica » del gruppo funzionale $-\text{COCl}$ delle diverse molecole considerate.

(*) 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 22 giugno 1966.

PARTE SPERIMENTALE.

I cloruri degli acidi esaminati sono:

- 1° cloruro di acetile CH_3COCl (Erba);
- 2° cloruro di propionile $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ (BDH);
- 3° cloruro di *n*-butirile $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ (BDH);
- 4° cloruro di isobutirile $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ (BDH);
- 5° cloruro di monocloroacetile ClCH_2COCl (Kahlbaum);
- 6° cloruro di dicloroacetile Cl_2CHCOCl (Kahlbaum);
- 7° cloruro di tricloroacetile Cl_3CCOCl (Kahlbaum).

In Tabella I vengono riportati i numeri d'onda e le intensità relative delle bande carboniliche dei cloruri degli acidi sopra elencati allo stato di vapore (*a*) e degli stessi adsorbiti su uno strato di cloruro di alluminio solido in quantità minima ma sufficiente a permettere la registrazione dello spettro U.R. all'atto dell'adsorbimento (*b*).

Abbiamo constatato in altre esperienze che queste sono le condizioni più adatte alla formazione di ioni ossicarbonio $(\text{RCO})^+$ per adsorbimento di sostanze acilanti sul catalizzatore: gli ioni ossicarbonio sono infatti specie molto reattive che interagiscono facilmente con un eccesso di sostanza adsorbita.

TABELLA I.

Frequenze carboniliche U.R. in cm^{-1} di

	(a) gas		(b) adsorbito su AlCl_3	
	CH_3COCl	1822 <i>f</i>		2290 <i>f</i>
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$	(1840 <i>f</i>);	1807 <i>f, l</i>	2269 <i>f</i> (1650 <i>f</i>);	1638 <i>f</i>
<i>n</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$		1806 <i>f, l</i>	2265 <i>f</i> (1653 <i>f</i>);	1637 <i>f</i>
<i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$		1813 <i>f</i>	2258 <i>f</i>	1635 <i>f</i>
ClCH_2COCl	1834 <i>f</i> ;	1796 <i>m</i>	—	1668 <i>f</i> ; (1648 <i>f</i>)
Cl_2CHCOCl	1824 <i>f</i> ;	1787 <i>f</i>	—	1665 <i>f, l</i>
Cl_3CCOCl		1812 <i>f</i>	—	1676 <i>f</i>

f = forte; *m* = media; *f* = flesso; *l* = larga.

Dagli spettri di Tabella I si osserva che il cloruro di acetile CH_3COCl si adsorbe in prima frazione sul catalizzatore dando luogo a piccole quantità di una specie adsorbita caratterizzata da una banda carbonilica, tra le più intense dello spettro, a 2290 cm^{-1} ; se si fanno adsorbire maggiori quantità di sostanza si osservano nello spettro U.R. due nuovi assorbimenti a

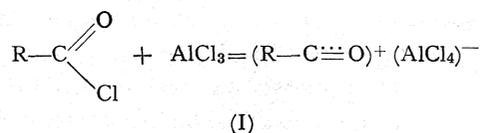
$\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ ed a $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ mentre la banda a 2290 cm^{-1} diminuisce di intensità fino a scomparire (1). Soltanto dopo un certo tempo – dell'ordine delle ore – iniziano a comparire nello spettro le bande carboniliche a 2195 cm^{-1} ed a 1635 cm^{-1} caratteristiche delle specie adsorbite descritte in una precedente Nota [1].

Nel caso degli omologhi superiori saturi della serie compaiono contemporaneamente, all'atto dell'adsorbimento, la banda carbonilica a più alta frequenza (nella zona $2200\text{--}2300 \text{ cm}^{-1}$) e quella a più bassa frequenza (nella zona $1700\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$). Infine nel caso degli α -cloroderivati si osserva nello spettro U.R. della sostanza adsorbita soltanto la banda carbonilica nella zona $1700\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$; per questi composti si è osservata una crescente facilità al desorbimento della molecola all'aumentare degli atomi di cloro nel radicale.

Come appare nella Tabella I alcuni dei derivati esaminati presentano, sia allo stato gassoso, sia adsorbiti su AlCl_3 bande carboniliche a più componenti nello spettro U.R.; una ragione di ciò potrebbe essere riscontrata nella coesistenza di più isomeri molecolari [4, 5, 6]. Gli spettri U.R. dei composti di addizione tra CH_3COCl e AlCl_3 sono stati studiati da vari Autori [7, 8, 9]; non ci risulta che siano state eseguite sino ad ora indagini di spettroscopia U.R. sugli altri sistemi di Tabella I.

DISCUSSIONE.

Le bande carboniliche che cadono nella zona $2200\text{--}2300 \text{ cm}^{-1}$ sono proprie di un gruppo CO con parziale grado di triplo legame [10]; esse pertanto evidenziano la formazione di ioni ossicarbonio per distacco dalla molecola del cloruro dell'acido di uno ione Cl^- che si coordina con un atomo di alluminio superficiale del catalizzatore:

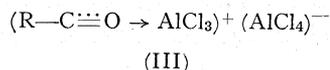


In una precedente Nota [1] si era osservato che il cloruro di acetile si adsorbe sul catalizzatore, in altre condizioni sperimentali, dando luogo a ioni ossicarbonio adsorbiti in due diversi modi, caratterizzati da due bande carboniliche a 2295 ed a 2195 cm^{-1} . In accordo con D. Cook [9] si attribuiva la banda a più alta frequenza (a 2295 cm^{-1}) all'oscillazione di valenza ν_{CO} dello ione ossicarbonio $(\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3)^+$ adsorbito tramite la coppia di elettroni di non legame σ dell'ossigeno su un centro alluminio superficiale del catalizzatore a carattere elettrone accettore.

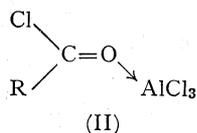
(1) Bande analoghe nella zona $1490\text{--}1570 \text{ cm}^{-1}$ compaiono anche negli spettri degli omologhi superiori dei cloruri degli acidi saturi esaminati, ma solo dopo un più lungo tempo di adsorbimento ed in forma meno accentuata. Abbiamo in corso sull'argomento una serie di esperienze intorno alle quali riferiremo in una prossima Nota.

La banda carbonilica a più bassa frequenza (a 2195 cm^{-1}) era invece attribuita alla oscillazione carbonilica di valenza dello ione ossicarbonio libero (2).

Sulla base di queste considerazioni, dal valore della frequenza carbonilica degli ioni ossicarbonio della serie di composti esaminati in questa Nota, si può stabilire che ad essi meglio della struttura (I) corrisponde la seguente struttura



Le bande carboniliche della zona $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ sono invece caratteristiche di un legame carbonilico che ha diminuito l'ordine di doppio legame in seguito all'interazione di una coppia di elettroni σ di non legame dell'ossigeno carbonilico ed un accettore di elettroni (acido di Lewis) [10]; tali bande danno perciò indicazione della formazione in superficie al catalizzatore di una specie adsorbita in forma indissociata del tipo



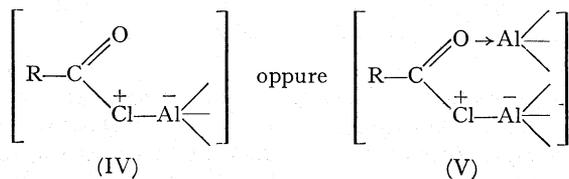
Dai risultati di Tabella I si può allora dedurre che i cloruri degli acidi alifatici saturi RCOCl danno luogo per adsorbimento, nelle condizioni sperimentali sopra esposte, a ioni ossicarbonio quando (III) $\text{R} = \text{CH}_3$ ed a entrambe le specie (III) e (II) quando $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$ e $\text{iso-C}_3\text{H}_7$; quando $\text{R} = \text{ClCH}_2$, Cl_2CH , Cl_3C invece i cloruri degli acidi originano per adsorbimento soltanto la specie (II) e non si ha la formazione di ioni ossicarbonio.

Per la reazione di acilazione con cloruri degli acidi in presenza di cloruro di alluminio sono stati proposti da vari Autori due principali meccanismi [13, 14] uno ionico, che si basa sulla formazione di ioni ossicarbonio di struttura (I) e uno di sostituzione che si rifà alla formazione del complesso intermedio di struttura (II). Evidenza spettroscopica U.R. e di R.N.M. dei complessi intermedi (I) e (III) e (II) è stata data però soltanto in pochi casi [10]; sembra comunque che la formazione di ioni ossicarbonio abbia un ruolo importante ai fini della reazione di acilazione [15].

La ionizzazione del cloro per adsorbimento della molecola di cloruro dell'acido sul catalizzatore si può pensare che avvenga attraverso una ipo-

(2) In analogia con le molecole di acetonitrile e cloroacetonitrile, in cui il valore della frequenza ν_{CN} aumenta nella specie adsorbita, si può attribuire - a parte l'effetto dovuto all'accoppiamento meccanico - ad una variazione della ibridizzazione σ dell'ossigeno nello ione ossicarbonio adsorbito, l'effetto elettronico che contribuisce maggiormente ad un aumento della frequenza carbonilica. Vedansi sull'argomento le considerazioni tratte in precedenti ricerche [11, 12].

tetica struttura intermedia



in cui un elettrone si trasferisce dal cloro all'alluminio.

La struttura (IV) costituisce il più semplice modello elettronico per tale processo di trasferimento di carica, ma non tien conto del fatto che lo ione ossicarbonio ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}$)⁺ che si forma è soggetto ad una interazione col catalizzatore tramite l'ossigeno carbonilico, come sembra apparire dagli spettri U.R. Di ciò invece tien conto la struttura (V) in cui si suppone che la molecola del cloruro dell'acido all'atto dell'adsorbimento sia orientata in modo tale che il processo di trasferimento di carica dal cloro all'alluminio avvenga simultaneamente alla interazione fra l'ossigeno carbonilico e il catalizzatore. Il processo di trasferimento di carica è governato dalla relazione energetica

$$E = I_p - A - |\Delta| - |\varepsilon|$$

in cui I_p rappresenta il potenziale di ionizzazione del cloro nella molecola del cloruro dell'acido, A è l'affinità elettronica dell'atomo di alluminio superficiale del catalizzatore, Δ è un termine coulombiano di attrazione elettrostatica fra le cariche formatesi ed ε infine rappresenta l'energia covalente del nuovo legame cloro-alluminio⁽⁴⁾.

In prima approssimazione i termini di energia A , Δ ed ε nella espressione di E si possono considerare praticamente coincidenti per la serie di cloruri degli acidi che si vuole esaminare; risulta pertanto una dipendenza lineare fra l'energia E di trasferimento di carica - che promuove la ionizzazione del cloro e quindi la formazione dello ione ossicarbonio - e il potenziale di ionizzazione del cloro.

Poiché quest'ultimo dipende essenzialmente dalla situazione elettronica del gruppo $-\text{COCl}$ nella molecola libera, si presenta interessante uno studio della reattività sulla base della struttura elettronica di detto gruppo.

Ci proponiamo di approfondire questo argomento in una prossima Nota.

Gli Autori ringraziano il prof. Semerano per l'ospitalità concessa nell'Istituto Chimico « G. Ciamician » di Bologna per l'esecuzione di alcune misure.

(4) Non si può escludere a priori l'ipotesi che il processo di trasferimento di carica sia susseguente alla interazione fra l'ossigeno carbonilico e l'atomo di alluminio superficiale del catalizzatore; in questo caso l'interazione ossigeno-alluminio darebbe luogo ad una perturbazione elettronica indotta sul legame C-Cl. In prima approssimazione si può ritenere però che per tutta la serie di composti qui esaminati tale perturbazione sia praticamente della stessa entità, e quindi modifichi, in ogni caso, in ugual misura il valore del potenziale di ionizzazione I_p delle molecole isolate.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 36, 481 (1964).
[2] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, 38, 686 (1965).
[3] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, 39, 306 (1965).
[4] I. NAGAKAWA, I. ICHISHIMA, K. KURATANI, T. MIYAZAWA, T. SHIMANOUCI e S. MIZUSHIMA, « J. Chem. Phys. », 20, 1720 (1952).
[5] L. J. BELLAMY e R. L. WILLIAMS, « J. Chem. Soc. », 3465 (1958).
[6] J. E. KATON e W. R. FEAIRHELLER, « J. Chem. Phys. », 44, 144 (1966).
[7] B. P. SUSZ e J. J. WUHRMANN, « Helv. Chim. Acta. », 40, 971 (1957).
[8] D. S. BYSTROV, V. N. FILIMONOV e A. N. TERENIN, *Proceedings of the Symposium on the Chemistry of Coordination Compounds*, Agra 1959.
[9] D. COOK, « Canad. J. Chem. », 37, 48 (1959); 40, 480 (1962).
[10] D. COOK, in *Friedel-Crafts and related Reactions*, vol. I, G. A. Olah, Interscience Publ., N. Y. 1963, pp. 767-820.
[11] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 35, 222 (1963).
[12] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, idem, VIII, 39, 232 (1965).
[13] Ved. in G. BADDELEY, « Quart. Rev. » VIII, 355 (1954).
[14] Ved. in P. H. GORE, « Chem. Revs. », 232 (1955).
[15] G. A. OLAH e coll., « J.A.C.S. », 85, 1328 (1963).