
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIA
BERTOLUZZA MORELLI, CARLO CASTELLARI

**Sulla formazione di ioni «ossicarbonio» da cloruri
degli acidi alifatici saturi e α -clorosostituiti in fase
vapore su cloruro di alluminio solido. Nota II**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.1-2, p. 79-84.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_1-2_79_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 II (**) di ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIA BERTOLUZZA MORELLI e CARLO CASTELLARI, presentata dal Socio G. B. BONINO.

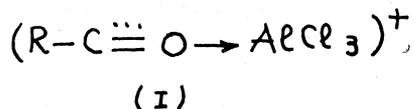
SUMMARY. — "Oxocarbonium" ions $(RCO)^+$ have been observed in the infrared spectra of acyl chloride $RCOCl$ ($R=CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$ and $iso-C_3H_7$) adsorbed on $AlCl_3$, catalyst; they have not been observed on the contrary in the spectra of α -chloro acyl chloride $R'COCl$ ($R' = CH_2Cl, CHCl_2$ and CCl_3).

To explain this behaviour the influence of radical on functional group $-COCl$ is studied and it is connected with the pK of acids corresponding to examined acyl chloride.

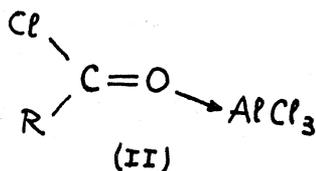
The electronic structure of $COCl$ group in $-CH_3COCl$ is examined in detail.

In una precedente Nota [1] sugli spettri U.R. di cloruri di acidi alifatici saturi e α -cloro sostituiti adsorbiti su cloruro di alluminio si era osservato che:

il cloruro di acetile CH_3COCl si adsorbe in prima frazione dando luogo prevalentemente a ioni ossicarbonio di struttura:



i cloruri di propionile C_2H_5COCl , di n -butirile $n-C_3H_7COCl$ e isobutirile $iso-C_3H_7COCl$ per adsorbimento originano sia ioni ossicarbonio (I), sia la specie indissociata



i cloruri di cloracetile, dicloroacetile e tricloroacetile ($ClCH_2COCl, Cl_2CHCOCl, Cl_3CCOCl$) si adsorbono sul catalizzatore tramite la sola forma indissociata (II).

Ci è sembrato interessante esaminare la possibilità di formazione di ioni ossicarbonio sulla base della struttura elettronica del gruppo $COCl$ nei clo-

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

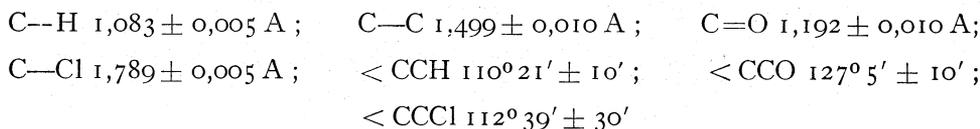
(**) Pervenuta all'Accademia l'1 agosto 1966.

eruri degli acidi: già nella precedente Nota [1] si era supposto che la ionizzazione del cloro, con formazione di ioni ossicarbonio (I), avvenga tramite una ipotetica struttura intermedia in cui un elettrone si trasferisce dal cloro all'atomo superficiale di alluminio. Si era anche osservato che il processo di trasferimento di carica è governato dalla relazione

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

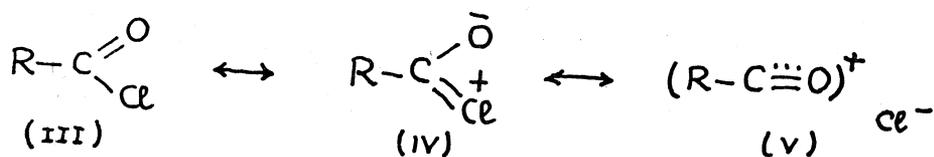
e che, a parità di affinità elettronica (A) del catalizzatore, di energia di attrazione elettrostatica (Δ) fra le cariche formatesi e di energia covalente (ε) del legame cloro-alluminio, sussiste una dipendenza lineare fra l'energia E di trasferimento di carica e il potenziale di ionizzazione I_p del cloro nella molecola libera.

La struttura del gruppo funzionale $-\text{COCl}$ nel cloruro di acetile è stata recentemente determinata da K. M. Sinnott [2] in base ad uno studio di spettroscopia di microonde. I parametri strutturali della molecola, qui di seguito riportati



mostrano che i legami $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{C}$ risultano più corti del valore calcolato come somma dei raggi covalenti, mentre il legame $\text{C}-\text{Cl}$ è più lungo del valore calcolato.

In base ai valori delle costanti di accoppiamento di quadrupolo l'autore suggerisce per la molecola di CH_3COCl una risonanza fra le strutture



di cui la (IV) parteciperebbe con il peso indicativo del 9% e la (V) con il peso del 42%.

Il forte contributo della struttura (V) alla risonanza della molecola mette in evidenza un carattere eccezionalmente ionico del legame σ carbonico-cloro nella molecola isolata, e quindi un relativamente basso potenziale di ionizzazione I_p del cloro, e può giustificare la tendenza alla ionizzazione del cloro per adsorbimento della molecola sul catalizzatore e la formazione di ioni ossicarbonio.

Ad analoga considerazione si giunge anche calcolando l'ibridizzazione degli orbitali σ dell'atomo di carbonio carbonilico della molecola, in base alle condizioni di ortogonalizzazione [3] degli orbitali ibridi qui di seguito espressi in forma normalizzata. Tale calcolo conduce a risultati significativi solo nel

caso della molecola di CH_3COCl per la quale, come si è detto, sono stati determinati con sufficiente accuratezza i parametri (angoli) strutturali.

$$\Phi_{\text{C} \rightarrow \text{O}} = \sqrt{a^2} s + \sqrt{1 - a^2} p_{\text{C} \rightarrow \text{O}}$$

$$\Phi_{\text{C} \rightarrow \text{C}} = \sqrt{b^2} s + \sqrt{1 - b^2} p_{\text{C} \rightarrow \text{C}}$$

$$\Phi_{\text{C} \rightarrow \text{Cl}} = \sqrt{1 - a^2 - b^2} s + \sqrt{a^2 + b^2} p_{\text{C} \rightarrow \text{Cl}}$$

$$\int \Phi_{\text{C} \rightarrow \text{O}} \Phi_{\text{C} \rightarrow \text{C}} d\tau = 0 ; \sqrt{a^2} \sqrt{b^2} + \sqrt{1 - a^2} \sqrt{1 - b^2} \cos \vartheta_{\text{CCO}} = 0$$

$$\int \Phi_{\text{C} \rightarrow \text{O}} \Phi_{\text{C} \rightarrow \text{Cl}} d\tau = 0 ; \sqrt{a^2} \sqrt{1 - a^2 - b^2} + \sqrt{1 - a^2} \sqrt{a^2 + b^2} \cos \vartheta_{\text{OCCl}} = 0$$

$$\int \Phi_{\text{C} \rightarrow \text{C}} \Phi_{\text{C} \rightarrow \text{Cl}} d\tau = 0 ; \sqrt{b^2} \sqrt{1 - a^2 - b^2} + \sqrt{1 - b^2} \sqrt{a^2 + b^2} \cos \vartheta_{\text{CCCl}} = 0 .$$

Poiché $\cos \vartheta_{\text{CCO}} = \cos 127^\circ 5'$, $\cos \vartheta_{\text{OCCl}} = \cos 120^\circ 16'$, $\cos \vartheta_{\text{CCCl}} = \cos 112^\circ 39'$ si ricava per l'ibridizzazione del carbonio l'espressione:

$$\Phi_{\text{C} \rightarrow \text{O}} = \sqrt{0,4411} s + \sqrt{0,5589} p_{\text{C} \rightarrow \text{O}}$$

$$\Phi_{\text{C} \rightarrow \text{C}} = \sqrt{0,3154} s + \sqrt{0,6846} p_{\text{C} \rightarrow \text{C}}$$

$$\Phi_{\text{C} \rightarrow \text{Cl}} = \sqrt{0,2435} s + \sqrt{0,7565} p_{\text{C} \rightarrow \text{Cl}} .$$

Risulta cioè che, a differenza della maggior parte dei componenti carbonilici, nella molecola di cloruro di acetile l'ibridizzazione degli orbitali σ del carbonio carbonilico non è del tipo trigonale (in cui il contributo di orbitale « s » è 0,3333 per orbitale).

Infatti soltanto l'ibrido $\Phi_{\text{C} \rightarrow \text{C}}$ del carbonio possiede una forma pseudo-trigonale, mentre l'ibrido $\Phi_{\text{C} \rightarrow \text{O}}$ risulta arricchito in orbitale « s » a spese dell'ibrido $\Phi_{\text{C} \rightarrow \text{Cl}}$: il primo tende infatti verso la forma di un più forte ibrido digonale (in cui il contributo di orbitale « s » è di 0,5) mentre l'altro tende verso la forma di un meno forte ibrido tetraedrico (in cui il contributo di orbitale « s » è 0,25). Appare quindi evidente nella molecola un rafforzamento del legame σ carbonio-ossigeno ed un indebolimento del legame σ carbonio-cloro.

Passando a considerare gli omologhi superiori del cloruro di acetile ed i suoi cloro derivati non ci è possibile caratterizzare il gruppo $-\text{COCl}$ come nel caso del cloruro di acetile, in quanto mancano in bibliografia, per questi composti, i valori delle costanti di accoppiamento di quadrupolo (da cui risalire al carattere ionico del legame σ C-Cl e al grado di doppio legame dello stesso) e i parametri strutturali determinati con sufficiente accuratezza (necessari per il calcolo dell'ibridizzazione degli orbitali σ del carbonio).

Si potrebbe allora pensare di avvalersi delle frequenze U.R. delle oscillazioni di valenza dei legami C=O e C-CCl. A questo proposito però occorre

osservare che i cloruri degli acidi in esame (eccetto il cloruro di acetile) possiedono più isomeri rotazionali [4, 5, 6]; inoltre soltanto la frequenza ν_{CO} ha un sufficiente carattere di frequenza di gruppo per tutti i termini della serie e potrebbe quindi prestarsi allo scopo; essa tuttavia risente di effetti di campo [5] dovuti alla « complessità » del radicale, tali da rendere molto problematica una sua correlazione con la struttura del gruppo —COCl .

Poiché il comportamento del gruppo —COCl deve risentire della natura elettronica del radicale, occorre scegliere, per caratterizzare questo gruppo funzionale, una grandezza molecolare che evidenzii se pur indirettamente le perturbazioni di natura elettronica operate dal radicale su di esso. Una grandezza che si presta a questo scopo e che è facilmente reperibile in bibliografia è il pK degli acidi corrispondenti ai cloruri.

La forza di un acido, misurabile dal suo pK, è infatti direttamente proporzionale alla variazione di energia nella reazione di ionizzazione; l'azione dei sostituenti sulla forza dell'acido perciò può essere interpretata in termini di effetti elettronici (induttivo, di risonanza, di campo, ecc.) che influenzano l'energia libera.

In Tabella I vengono riportati i pK degli acidi alifatici saturi e α -clorosostituiti corrispondenti ai cloruri degli acidi della serie da noi esaminata [7].

TABELLA I.
pK degli acidi X—COOH [7]

X.....	—CCl_3	—CHCl_2	—CHCl	—CH_3	$\text{—C}_2\text{H}_5$	$\text{—}n\text{—C}_3\text{H}_7$	$\text{—iso—C}_3\text{H}_7$
pK.....	0,65	1,29	2,86	4,76	4,88	4,82	4,86

Si può osservare che all'acido acetico corrisponde un pK di 4,76 mentre agli omologhi superiori - acido propionico, n -butirrico e iso-butirrico - corrispondono valori di pK superiori e tra loro dello stesso ordine di grandezza.

L'aumento del valore del pK per gli omologhi superiori dell'acido acetico è stato attribuito [7] principalmente ad un effetto induttivo +I del radicale, che favorisce un aumento dell'energia richiesta per la ionizzazione del protone, quindi un aumento della variazione dell'energia libera nella reazione di ionizzazione e corrispondentemente un aumento del pK.

Pertanto i radicali alchilici $\text{—C}_2\text{H}_5$, $\text{—}n\text{—C}_3\text{H}_7$, $\text{—iso—C}_3\text{H}_7$ producono un effetto +I maggiore di quello del radicale —CH_3 . In virtù di tale effetto perciò negli omologhi superiori dei cloruri degli acidi ci si deve aspettare una maggiore densità di carica elettronica sull'atomo di carbonio del gruppo —COCl rispetto al caso del cloruro di acetile: nella più semplice trattazione dell'orbitale molecolare localizzato sul legame C—Cl si può pensare allora che l'integrale coulombiano α_{C} del carbonio e l'integrale di risonanza β_{CCl} risul-

tino modificati (di valore superiore rispetto al caso del cloruro di acetile) nel senso di favorire un più spiccato carattere ionico del legame C—Cl e un più basso potenziale di ionizzazione I_p del cloro.

È significativo che dagli spettri da noi eseguiti su questi cloruri degli acidi adsorbiti su cloruro di alluminio si riscontrano sempre la formazione di ioni ossicarbonio che provengono da una facile ionizzazione del legame C—Cl.

Nel caso dei derivati clorosostituiti dell'acido acetico, dalla Tabella I si osservano valori di pK considerevolmente inferiori a quello dell'acido acetico. In questo caso è stato attribuito principalmente all'effetto induttivo —I, dovuto agli atomi di alogeno del radicale, una diminuzione della densità di carica elettronica sul gruppo —COOH [7]. Ciò comporta la richiesta di una minore energia per la ionizzazione del protone dell'acido e quindi una diminuzione della variazione dell'energia libera nella reazione di ionizzazione, ciò che equivale ad una diminuzione del pK rispetto all'acido acetico.

Poiché lo stesso effetto induttivo deve prodursi anche nel caso dei cloruri degli acidi corrispondenti, si può pensare che sull'atomo di carbonio del gruppo funzionale —COCl si abbia un difetto di carica elettronica; pertanto l'integrale coulombiano α_C del carbonio e quello di risonanza β_{CCl} risultano modificati (di valore inferiore rispetto a quelli del cloruro di acetile) in modo tale che il legame C—Cl acquista un minor grado di carattere ionico e un più alto potenziale di ionizzazione I_p l'atomo di cloro. Risulta pertanto sfavorita la dissociazione del legame stesso ed è significativo osservare che lo ione ossicarbonio non compare negli spettri U.R. di questi cloruri degli acidi adsorbiti sul catalizzatore.

Si può pertanto concludere che il pK di un acido costituisce un parametro assai significativo a prevedere la formazione di ioni ossicarbonio per adsorbimento del cloruro corrispondente su catalizzatori.

Nel caso del cloruro di alluminio, ci sembra di poter indicare che i cloruri degli acidi saturi originano per adsorbimento ioni ossicarbonio quando il pK degli acidi corrispondenti è superiore ad un valore che dovrebbe trovarsi tra 4,76 e 2,86, mentre non danno luogo a ioni ossicarbonio quando gli acidi corrispondenti hanno pK inferiori allo stesso valore.

Ad ulteriore precisazione di questo valore di pK si può osservare che Susz e coll. [8] hanno riscontrato dagli spettri U.R. del composto di addizione fra $AlCl_3$ e il 2-6 dimetil-benzoil-cloruro la formazione di ioni ossicarbonio. L'acido corrispondente al cloruro possiede un valore di pK di 3,21, inferiore a quello dell'acido benzoico (4,20) [7].

Tale diminuzione è stata attribuita ad un effetto di impedimento sterico alla planarità della molecola dell'acido in cui le posizioni « orto » al carbossile sono occupate. La perdita di complanarità quando le posizioni « orto » sono occupate da gruppi metilici diminuisce notevolmente il contributo della risonanza alla forza dell'acido e rende quindi predominante l'effetto induttivo [7].

Pertanto il 2-6 dimetil-benzoil cloruro può essere in linea di massima incluso nella discussione dei cloruri degli acidi di questa Nota ed esso può

fornire una utile indicazione per una restrizione (fra 3,21 e 2,86) dell'intervallo di pK sopra definito.

Le considerazioni fin qui svolte valgono soltanto nel caso dei cloruri degli acidi saturi per i quali si può ritenere che l'effetto induttivo sia il predominante effetto elettronico dovuto al radicale. Abbiamo in corso misure su altri cloruri degli acidi alifatici saturi e una serie di misure sui cloruri degli acidi insaturi e aromatici.

Si ringrazia il prof. G. B. Bonino per il costante interessamento a questa ricerca e per le discussioni in merito.

Si ringrazia il prof. G. Semerano per l'ospitalità concessa nell'Istituto Chimico « G. Ciamician » per l'esecuzione di una parte della presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », in corso di stampa.
- [2] K. M. SINNOTT, « J. Chem. Phys. », 34, 851 (1961).
- [3] C. A. COULSON, da *Contribution à l'Etude de la Structure Moléculaire*, Desorer, Liege 1948, pp. 15-31.
- [4] I. NAGAKAWA, I. ICHISHIMA, K. KURATANI, T. MIYAZAWA, T. SHIMANOUCI e S. MI-ZUSHIMA, « J. Chem. Phys. », 30, 1720 (1952).
- [5] L. J. BELLAMY e R. L. WILLIAMS, « J. Chem. Soc. », 3465 (1958).
- [6] J. E. KATON e W. R. FAIRHELLER, « J. Chem. Phys. », 44, 144 (1966).
- [7] H. C. BROWN, D. H. MCDANIEL e O. HAFLIGER, in *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, E. A. Braude e F. C. Nachod, Academic Press Inc., N. Y. 1955, pp. 567-662.
- [8] B. P. SUSZ e D. CASSIMATIS, « Helv. Chim. Acta », XLIV, 395 (1961).