
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOV. BATTISTA BONINO,
CARLO CASTELLARI

**Sulla formazione di ioni «ossicarbonio» per
adsorbimento di cloruri degli acidi su catalizzatori. -
Nota III. Spettri ultrarossi di cloruro di crotonile
gasoso adsorbito su cloruro di alluminio solido**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.6, p. 446-451.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_6_446_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*

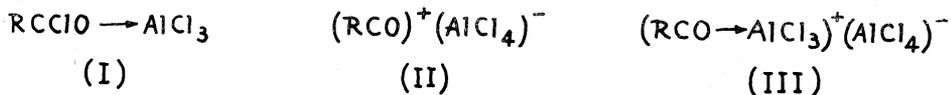
<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Sulla formazione di ioni « ossicarbonio » per adsorbimento di cloruri degli acidi su catalizzatori.* — Nota III. *Spettri ultrarossi di cloruro di crotonile gaseoso adsorbito su cloruro di alluminio solido* (*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIOV. BATTISTA BONINO e CARLO CASTELLARI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — I.R. spectra of gaseous crotonoyl chloride $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COCl}$ adsorbed on solid aluminum chloride catalyst are recorded and discussed. Two principal adsorbed species are deduced by spectra: crotonoylium ion (I) ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO} \rightarrow \text{AlCl}_3$) $^+$ [ν_{CO} 2223 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1585 cm^{-1}] and undissociated molecules (II) ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CClO} \rightarrow \text{AlCl}_3$) [ν_{CO} 1562 cm^{-1} ; ν_{OC} 1618 cm^{-1}].

The spectroscopic behaviour of the crotonoyl chloride on solid catalyst is analogous to that of aliphatic saturated acid chlorides, previously examined.

In una precedente indagine [1] sugli spettri ultrarossi di cloruro di acetile allo stato di vapore lasciato a contatto per un certo tempo con uno strato di cloruro di alluminio solido, abbiamo messo in evidenza la presenza di interazioni superficiali col catalizzatore corrispondenti ai tre tipi



Successivamente [2] abbiamo potuto constatare che all'atto dell'adsorbimento i cloruri degli acidi alifatici saturi superiori RCOCl (con $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , iso C_3H_7) danno luogo ad interazioni superficiali col catalizzatore del tipo (I) e (III), mentre il cloruro di acetile - fatto adsorbire in minima quantità nelle stesse condizioni - forma col catalizzatore una interazione superficiale prevalentemente del tipo (III). I derivati clorurati del cloruro di acetile $\text{R}'\text{COCl}$ (con $\text{R}' = \text{CH}_2\text{Cl}$, CHCl_2 , CCl_3) originano per adsorbimento interazioni superficiali del solo tipo (I) [2].

La differenza di comportamento tra i cloruri degli acidi alifatici saturi e quelli clorurati, derivati dal cloruro di acetile, nell'adsorbimento sul catalizzatore è stata anche interpretata in relazione alla « struttura elettronica » del gruppo funzionale $-\text{COCl}$ della molecola del cloruro dell'acido: si è trovata così una stretta relazione fra la formazione di ioni ossicarbonio adsorbiti (III) e il pK degli acidi corrispondenti ai cloruri [3].

Un analogo comportamento si osserva anche per i composti di addizione fra cloruri degli acidi e cloruro di alluminio: è noto infatti [4, 5, 6] che il

(*) 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 10 dicembre 1966.

cloruro di benzoile forma con l'acido di Lewis un composto di addizione a struttura indissociata $\text{RCClO} \rightarrow \text{AlCl}_3$ (recenti indagini roentgenografiche confermerebbero tale struttura [7]) mentre i derivati alchil-orto sostituiti del cloruro di benzoile e il cloruro di acetile formano composti di addizione in cui sono presenti gli ioni $(\text{RCO})^+$ o $(\text{RCO}) \rightarrow \text{AlCl}_3^+$ [5, 6, 8].

A completamento delle nostre precedenti osservazioni abbiamo voluto estendere l'indagine spettroscopica ultrarossa anche al caso dei cloruri degli acidi insaturi: in questa relazione riferiremo brevemente sugli spettri ultrarossi di cloruro di crotonile adsorbito su AlCl_3 .

PARTE SPERIMENTALE.

Il cloruro di crotonile è un prodotto BDN, ulteriormente ridistillato prima dell'uso. Il cloruro di alluminio, reagente Erba, è stato fatto sublimare sotto vuoto direttamente sulle finestre della cella di misura ed esso non mostra fra 2 e 15 μ alcun assorbimento fatta eccezione di una debole banda a $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$. Gli spettri sono stati registrati ⁽¹⁾ subito, all'atto dell'adsorbimento, mettendo a contatto con lo strato di catalizzatore la minima quantità di vapori del cloruro dell'acido utile alla registrazione di uno spettro ultrarosso sufficientemente intenso ⁽²⁾.

Lo spettro ultrarosso della sostanza fatta così adsorbire non cambia anche a pressioni di $10^{-4} - 10^{-5}$ mmHg del sistema.

In fig. 1 viene riportato lo spettro ultrarosso del cloruro dell'acido allo stato di vapore (a) e adsorbito sul catalizzatore (b) fra 2500 e 1500 cm^{-1} , cioè nella zona più caratteristica di assorbimento dei doppi legami $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$ dello scheletro della molecola: i gruppi in questione presentano infatti le maggiori modificazioni quando la stessa è adsorbita sul catalizzatore. In fig. 2 viene riportato invece lo spettro ultrarosso fra 2500 e 1500 cm^{-1} (oscillazioni di valenza ν_{CN} e $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, bande a tratto continuo) di acrilonitrile vapore (c) e adsorbito su AlCl_3 (d) nelle stesse condizioni, e ciò al fine di poter caratterizzare una specie adsorbita del cloruro dell'acido, di struttura isoelettronica a quella del nitrile, come si dirà di seguito.

DISCUSSIONE.

Il cloruro di crotonile allo stato di vapore (fig. 1 a) presenta fra 2500 e 1500 cm^{-1} due principali bande di assorbimento a 1785 (f) e a 1644 (m) cm^{-1} , riferibili ad oscillazioni di valenza dello scheletro $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ della molecola, prevalentemente di allungamento del legame $\text{C}=\text{O}$ la prima (1785 cm^{-1}) e del legame $\text{C}=\text{C}$ la seconda (a 1644 cm^{-1}). Il cloruro di crotonile

(1) Con uno spettrografo Leitz a doppio raggio con ottica in salgemma.

(2) Osserviamo col tempo alcune modificazioni negli spettri ultrarossi della sostanza adsorbita imputabili all'alta reattività della specie adsorbita in forma ionica. Questo comportamento è stato osservato anche nel caso dei cloruri degli acidi alifatici e verrà da noi discusso in una prossima relazione generale.

adsorbito sul catalizzatore mostra nella stessa zona spettrale cinque principali bande di assorbimento: a 2223 cm^{-1} (m), a 1618 (m), a 1585 (flesso), a 1562 (f) e a 1547 (flesso).

La banda a 2223 cm^{-1} è attribuibile ad una oscillazione di valenza di un legame carbonilico con parziale grado di triplo legame: nella zona spettrale $2200\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ cadono infatti, come si è osservato in precedenti ricerche [1, 2, 9, 10], le bande di assorbimento proprie del gruppo carbonilico degli ioni « ossicarbonio » $(\text{RCO})^+$, gruppo carbonilico notoriamente caratterizzato da un parziale grado di triplo legame.

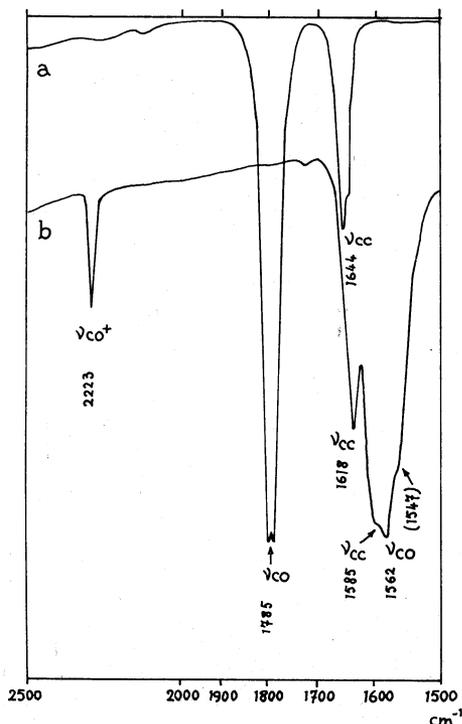


Fig. 1. - Spettri ultrarossi di *a*) cloruro di crotonile gasoso; *b*) cloruro di crotonile adsorbito su AlCl_3 .

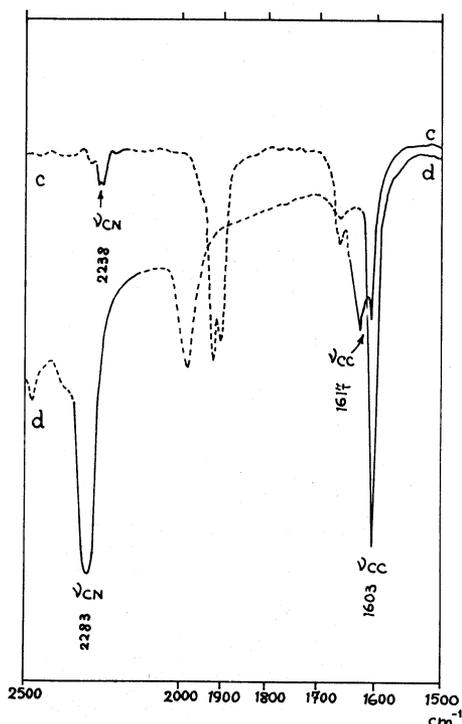
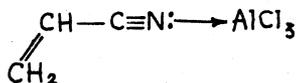
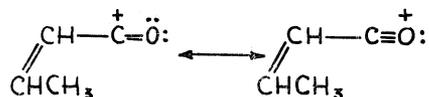


Fig. 2. - Spettri ultrarossi di *c*) acrilonitrile gasoso; *d*) acrilonitrile adsorbito su AlCl_3 .

Nel caso del cloruro di crotonile adsorbito la attribuzione della banda 2223 cm^{-1} ad un gruppo carbonilico con parziale grado di triplo legame è anche confermata dalla presenza a 2283 cm^{-1} di un forte assorbimento nello spettro ultrarosso dell'acrilonitrile adsorbito sullo stesso catalizzatore (fig. 2 *c*), assorbimento che è attribuibile ad una oscillazione prevalentemente localizzata sul legame $\text{C}\equiv\text{N}$ della molecola adsorbita.



Pertanto la comparsa della banda a 2223 cm^{-1} nello spettro ultrarosso del cloruro di crotonile adsorbito consente di mettere in evidenza la formazione di ione crotonilio $(\text{CH}_3\text{—CH=CH—CO})^+$, la cui struttura è in risonanza fra le forme limiti



In analogia con il caso del cloruro di acetile adsorbito su AlCl_3 ⁽⁴⁾ in cui si osservano due distinti assorbimenti a 2195 e a 2295 cm^{-1} , il primo riferibile a ioni acetilico $(\text{CH}_3\text{CO})^+$ liberi e il secondo a ioni acetilico adsorbiti sulla superficie del catalizzatore $(\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{AlCl}_3)^+$, si può verosimilmente attribuire la banda a 2223 cm^{-1} del cloruro di crotonile adsorbito su AlCl_3 a ioni crotonilio adsorbiti $(\text{CH}_3\text{—CH=CH—CO} \rightarrow \text{AlCl}_3)^+$. Nel caso dell'adsorbimento su AlCl_3 del cloruro dell'acido saturo corrispondente – cloruro di butirile – abbiamo potuto osservare in una precedente indagine [3], la formazione di ioni butirrilio adsorbiti caratterizzati da una banda carbonilica a 2265 cm^{-1} . Il più basso valore della frequenza della banda carbonilica dello ione crotonilio adsorbito rispetto a quella dello ione butirrilio pure adsorbito sul catalizzatore, è in gran parte da attribuirsi ad un effetto elettronico di coniugazione fra i doppi legami coniugati della molecola del primo.

La banda a 1618 cm^{-1} dello spettro ultrarosso del cloruro di crotonile adsorbito su cloruro di alluminio (fig. 1 *b*) può essere ragionevolmente attribuita ad una oscillazione di valenza del doppio legame CC della molecola adsorbita $\text{CH}_3\text{CH=CH—CClO} \rightarrow \text{AlCl}_3$ in forma indissociata.

Osserviamo infatti che la diminuzione di frequenza di tale banda rispetto a quella CC della molecola libera (fig. 1 *a*, *b*) è circa dello stesso ordine di quella della corrispondente banda CC della molecola di acrilonitrile – anche essa dotata di un sistema elettronico a doppi legami coniugati – adsorbita e libera (fig. 2 *c*, *d*). Anche l'intensità della banda a 1618 cm^{-1} conferma tale attribuzione.

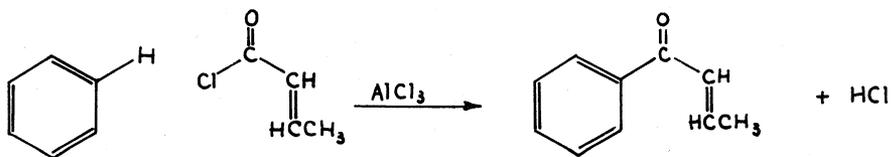
La banda che appare 1585 cm^{-1} , sotto forma di un flesso, può essere attribuita invece alla oscillazione $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ dello ione crotonilio adsorbito sul catalizzatore $(\text{CH}_3\text{CH=CH—CO} \rightarrow \text{AlCl}_3)^+$, in quanto cade a circa la stessa frequenza l'analoga banda $\text{C}=\text{C}$ della molecola di acrilonitrile adsorbita, isoelettronica con lo ione crotonilio adsorbito.

Infine l'intensa banda a 1562 cm^{-1} (con flesso a 1547 cm^{-1}) dello spettro ultrarosso di cloruro di crotonile adsorbito su AlCl_3 può essere attribuita alla oscillazione carbonilica $\nu_{\text{C=O}}$ della molecola del cloruro dell'acido adsorbito in forma indissociata sul catalizzatore tramite l'ossigeno carbonilico. Avvalora tale attribuzione l'intensità della banda e la diminuzione di frequenza della stessa rispetto a quella della molecola libera di un ordine di grandezza ($\Delta\nu = 223\text{ cm}^{-1}$) riscontrato in genere negli spettri ultrarossi dei composti di addizione dei cloruri degli acidi insaturi (ad esempio cloruro di benzoile [6]).

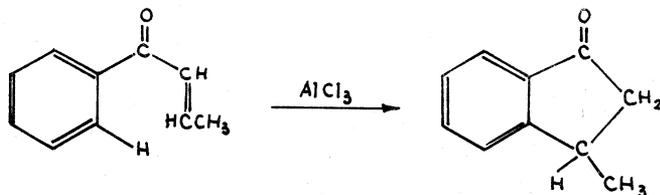
Questa indagine spettroscopica ha permesso di mettere in evidenza che l'adsorbimento di cloruro di crotonile su cloruro di alluminio avviene con la formazione di ioni crotonilio adsorbiti ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO} \rightarrow \text{AlCl}_3$) e di molecole di cloruro di crotonile adsorbite in forma indissociata tramite l'ossigeno carbonilico ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CClO} \rightarrow \text{AlCl}_3$). Non ci risulta che sia stata data prima d'ora evidenza di natura spettroscopica al fenomeno.

Il comportamento del cloruro di crotonile nell'adsorbimento su cloruro di alluminio risulta inoltre del tutto simile a quello dei cloruri degli acidi alifatici saturi ^(1,2): come gli ioni acilio [11] anche gli ioni crotonilio devono avere un ruolo assai importante nelle reazioni di acilazione.

Analogamente ai cloruri degli acidi alifatici saturi, che formano con benzolo in presenza di AlCl_3 alchil-fenil chetoni [12], il cloruro di crotonile forma facilmente crotofenoni, con buona resa [13].



Una successiva reazione propria di questi ultimi in presenza di AlCl_3 è la cicloalchilazione, con formazione di idrindone [14]



Tale cicloalchilazione è caratteristica delle reazioni di Friedel-Crafts fra idrocarburi aromatici e cloruro di crotonile in presenza di cloruro di alluminio; essa costituisce un motivo di impiego del cloruro di crotonile in alcune particolari reazioni di sintesi organiche.

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano ed il prof. P. Favero per l'ospitalità concessa nell'Istituto Chimico Ciamician di Bologna per la esecuzione di una parte delle misure.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 36, 482 (1964).
- [2] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, idem (in corso di stampa).
- [3] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem (in corso di stampa).
- [4] I. COOKE, B. P. SUSZ e C. HERSCHMANN, « Helv. Chim. Acta », 37, 1280 (1954).
- [5] B. P. SUSZ e D. CASSIMATIS, idem, 44, 395 (1961).

-
- [6] D. COOK, in G. A. OLAH, *Friedel-Crafts and related reactions*, vol. I, Interscience, New York, 1963.
- [7] « Acta Chem. Scand. », 20, 1355 (1966).
- [8] B. P. SUSZ e J. J. WUHRMANN, « Helv. Chim. Acta », 40, 722 (1957).
- [9] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 38, 686 (1965).
- [10] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, *idem*, 39, 307 (1965).
- [11] G. A. OLAH e coll., « J.A.C.S. », 85, 1328 (1963).
- [12] C. A. THOMAS, *Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry*, Reinhold Pub. Corp. N. Y., 1941.
- [13] S. MELAMED, U.S. Patent 2.776.921 (1957).
- [14] E. P. KOHLER, « Am. Chem. J. », 42, 375 (1909).