
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, CARLO CASTELLARI, MARIA
ANTONIA BERTOLUZZA MORELLI

Spettri ultrarossi di cloroformato di metile adsorbito allo stato di vapore su strato sottile di cloruro di alluminio

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.6, p. 505–509.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_6_505_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 cloroformato di metile adsorbito allo stato di vapore su strato sottile di cloruro di alluminio* (*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, CARLO CASTELLARI e MARIA ANTONIA BERTOLUZZA MORELLI, presentata(**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — I.R. spectra of gaseous methyl chloroformate adsorbed on solid aluminum chloride catalyst are recorded and discussed. The first adsorption involves carbonylic oxygen atoms (electron donors) and Lewis acid sites (electron acceptors) on the catalyst's surface. The alkylating properties of the adsorbed specie are discussed according to the spectroscopic behaviour of stretching ν_{C-OR} vibration.

L'indagine sulle modificazioni strutturali di specie adsorbite in fase vapore su strato sottile di $AlCl_3$ e sulla reattività chimica delle stesse, tramite la spettrometria ultrarossa, da tempo interessa questo centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R.

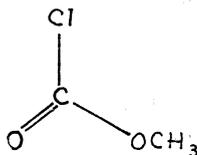
Con particolare riguardo è stata esaminata l'azione alchilante [1, 2, 3] e acilante [4, 5, 6, 7, 8] che alcune sostanze presentano allo stato adsorbito: in ogni caso è stato possibile evidenziare, tramite la spettrometria ultrarossa, specie adsorbite di particolare reattività chimica responsabili di tale azione.

Nel quadro di questo programma di ricerche si è voluto ora indagare sul comportamento dei cloroformati adsorbiti su $AlCl_3$, catalizzatore tipico fra gli acidi di Lewis.

È noto infatti che i cloroformati alifatici mostrano, in presenza di acidi di Lewis, con idrocarburi aromatici una azione alchilante (9, 10, 11, 12, 13, 14) mentre i cloroformati aromatici presentano una più spiccata azione acilante [15, 16].

Non ci risulta dalla bibliografia che sia stata data a questi diversi meccanismi di reazione evidenza sperimentale di natura spettroscopica ultrarossa.

Si prenderà qui in esame il caso del più semplice cloroformato alifatico, cioè il cloroformato di metile e si discuteranno, in base agli spettri ultra-



rossi, le modificazioni strutturali della molecola derivanti dallo adsorbimento su uno strato sottile di cloruro di alluminio.

(*) 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.

PARTE SPERIMENTALE.

Il cloroformato usato è un prodotto BDH ridistillato prima di farlo adsorbire sul catalizzatore. L'adsorbimento è stato eseguito secondo le tecniche descritte in precedenti note.

In Tab. I vengono riportati fra 5 e 15 μ [i numeri d'onda delle bande di assorbimento di cloroformato di metile gassoso (a) e adsorbito su catalizzatore in quantità minima ⁽¹⁾ (b).

TABELLA I.

Spettri ultrarossi di cloroformato di metile gassoso (a) e adsorbito su catalizzatore cloruro di alluminio (b).

	(a)	(b)
$\nu_{C=O}$ di valenza	1973 <i>d</i> cm ⁻¹ 1924 <i>d</i> 1804 <i>ff</i>	
$\nu_{C=O} - AlCl_3$	1621 <i>dd</i> 1564 <i>dd</i>	1652 <i>f</i> (1635 <i>ff</i>) cm ⁻¹
δ_{CH_3} di deformazione	{ 1465 <i>ff</i> 1444 <i>f</i> 1390 <i>d</i>	1435 <i>f</i>
ν_{C-OR} di valenza	1298 <i>m</i> 1232 <i>ff</i> 1202 <i>f</i>	1318 <i>f</i>
ν_{C-OR} di valenza	1158 <i>ff</i> 988 <i>dd</i> 970 <i>dd</i> 822 <i>f</i>	1183 <i>d</i> 890 <i>f</i>
def. scheletro fuori del piano	822 <i>f</i> 692 <i>m</i>	682 <i>m</i>

ff = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *ff* = flesso.

In fig. 1 vengono riportati e confrontati fra loro le intensità relative e i numeri d'onda delle bande di assorbimento di cloroformato di metile gassoso (a) e adsorbito sul catalizzatore in quantità minima (b) fra 5 e 9 μ , cioè nella zona spettrale in cui si osservano le più significative modificazioni dello spettro ultrarosso della specie adsorbita.

(1) In tali condizioni si ha una specie adsorbita che dà origine ad un tipico e riproducibile spettro ultrarosso; facendo adsorbire quantità via via crescenti fino al raggiungimento di uno strato pseudo-liquido si osservano alcune modificazioni nello spettro ultrarosso di cui si dirà in una prossima Nota.

DISCUSSIONE.

Lo spettro ultrarosso di cloroformato di metile gassoso presenta fra 5 e 9 μ (fig. 1 *a*) diverse bande di assorbimento. Non si conosce dalla bibliografia l'assegnazione vibrazionale completa della molecola; soltanto alcune bande sono attribuite, con una certa sicurezza, ad oscillazioni fondamentali della molecola (Tabella I *a*) [17, 18, 19]:

oscillazione di valenza $\nu_{\text{C=O}}$ (banda a 1804 cm^{-1});

oscillazioni di deformazione δ_{CH_3} (1465, 1444 cm^{-1});

oscillazione di valenza localizzabile prevalentemente sul gruppo >C—OR (1158 cm^{-1}).

Lo spettro ultrarosso di cloroformato di metile adsorbito sul catalizzatore (fig. 1 *b*) è invece caratterizzato da bande di assorbimento a 1652 cm^{-1} (1635 cm^{-1}), a 1435 cm^{-1} , a 1318 cm^{-1} e a 1183 cm^{-1} , le cui assegnazioni sono date in Tabella I *b*.

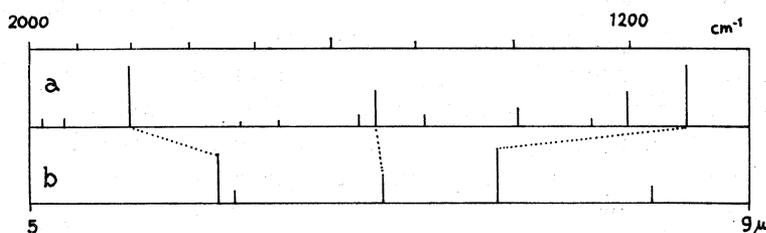
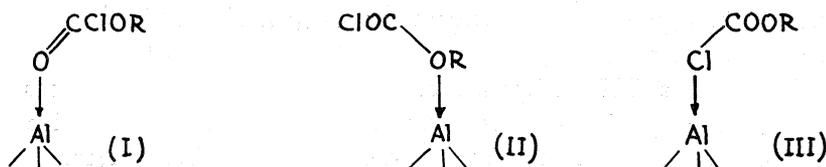


Fig. 1. — Spettri ultrarossi di: *a*) cloroformato di metile gassoso; *b*) cloroformato di metile adsorbito su AlCl_3 .

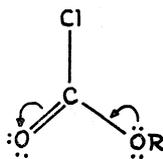
Una interpretazione dei dati sperimentali riguardanti l'adsorbimento di cloroformato di metile su AlCl_3 , si può dare sulla base dei possibili « modelli » strutturali di adsorbimento della molecola.



Nella struttura (I) l'interazione adsorbato-adsorbente avviene tramite l'ossigeno carbonilico (coppia elettronica di non legame σ) e un atomo superficiale di alluminio (orbitale di valenza vacante di elettroni). L'interazione comporta, come si è discusso in altre note, un certo trasferimento di carica dall'atomo di ossigeno all'atomo di alluminio è ciò si deve tradurre in un abbassamento dell'integrale coulombiano (e di risonanza) dell'atomo di ossigeno, e quindi in una diminuzione dell'ordine di doppio legame carbonio-ossigeno.

Spettroscopicamente ci si deve quindi attendere una diminuzione della frequenza carbonilica $\nu_{\text{C=O}}$ della molecola adsorbita rispetto a quella libera,

contemporaneamente, poiché nella molecola adsorbita è anche favorita una maggior coniugazione sul gruppo carbossilico, come mostra la struttura (IV), ci si deve attendere una ulteriore diminuzione della frequenza $\nu_{C=O}$ e un aumento della frequenza di valenza ν_{C-O} .



(IV)

I risultati sperimentali sono in accordo con il modello (I) di adsorbimento: infatti la banda a 1652 cm^{-1} può essere attribuita alla oscillazione di valenza $\nu_{C=O}$ della molecola adsorbita tramite l'ossigeno carbonilico; ad essa corrisponde infatti una frequenza di 152 cm^{-1} più bassa di quella della molecola libera (1804 cm^{-1}). Inoltre l'oscillazione di valenza ν_{C-O} aumenta la sua frequenza da 1158 a 1318 cm^{-1} . Variazioni dello stesso ordine relative alle frequenze $\nu_{C=O}$ e ν_{C-O} sono state anche osservate negli spettri ultrarossi dei composti di coordinazione tra esteri e acidi di Lewis [20, 21, 22], composti di coordinazione caratterizzati da una interazione del solo ossigeno carbonilico. Ciò conferma l'interpretazione dello spettro ultrarosso di fig. 1 b in base alla struttura (I).

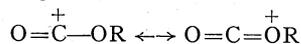
L'assorbimento a 1435 cm^{-1} (fig. 1 b) può essere poi attribuito ad oscillazioni di deformazione del gruppo CH_3 della molecola adsorbita.

Per quanto riguarda le strutture (II) e (III) osserviamo che esse non sono in accordo con i risultati sperimentali.

Nella struttura (II) infatti l'interazione ossigeno-alluminio comporterebbe un contributo della struttura di risonanza (IV) minore nella molecola adsorbita rispetto a quella libera e ciò si dovrebbe tradurre in un innalzamento della frequenza $\nu_{C=O}$ e in un abbassamento di quella ν_{C-O} , in disaccordo con i risultati sperimentali.

Nella struttura (III) invece l'interazione cloro-alluminio - il caso limite dell'interazione è costituito dalla ionizzazione del cloro della molecola ⁽²⁾ - dovrebbe produrre un indebolimento del legame carbonio-cloro e quindi una diminuzione della relativa frequenza della oscillazione di valenza. Modificazioni assai minori si dovrebbero trasmettere sulle frequenze del gruppo carbossilico, non risentendo quest'ultimo di una interazione diretta col catalizzatore, come mostra la struttura (III).

(2) In questo caso si dovrebbe formare lo ione $(\text{OCOR})^+$, di struttura lineare, stabilizzata da un più energetico sistema di legami σ e π , e in risonanza tra le forme



Gli spettri ultrarossi di cloroformato di metile adsorbito, anche al di sotto dei $5\ \mu$, escludono la formazione di questa specie ionica,

Pensiamo di escludere l'esistenza di una struttura (III) per la molecola di cloroformato di metile adsorbito in base anchè alla considerazione che nello spettro ultrarosso della molecola libera compare tra 10,5 e 13,5 μ una principale banda caratteristica a 822 cm^{-1} , che alcuni Autori [18] non escludono possa essere attribuita prevalentemente ad una oscillazione di valenza $\nu \text{C}-\text{Cl}$. Nello spettro ultrarosso della molecola adsorbita tale banda si sposta alle più alte frequenze, cioè a 890 cm^{-1} , in disaccordo con le deduzioni spettroscopiche tratte riguardo alla struttura (III), ma fondamentalmente in accordo con quelle inerenti la struttura (I), che prevederebbe nella molecola adsorbita, rispetto a quella libera, un maggior effetto di coniugazione π da parte dell'atomo di cloro.

Pensiamo pertanto di poter concludere, in base alle considerazioni espresse in questa Nota, che il cloroformato di metile adsorbito sul catalizzatore, in opportune condizioni sperimentali possiede una azione alchilante, conseguente ad un maggior contributo della struttura (IV) per la molecola adsorbita rispetto a quella libera.

Tale maggior contributo comporta una parziale carica positiva sull'atomo di ossigeno del gruppo $-\text{O}-\text{R}$ e quindi una labilizzazione del gruppo metilico.

Si ringrazia vivamente il prof. G. B. Bonino per il costante interessamento a questa ricerca e per i consigli in merito.

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

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 40, 179 (1966).
- [2] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, 40, 436 (1966).
- [3] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, idem (in corso di stampa).
- [4] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, idem, 36, 482 (1964).
- [5] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, 38, 686 (1965).
- [6] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, 39, 306 (1965).
- [7] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem in c.s.
- [8] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, idem (in corso di stampa).
- [9] NG. PH. BUN-HOI e J. JANICAND, « Bull. Soc. Chim. France », 12, 640 (1945).
- [10] C. FRIEDEL e J. M. CRAFTS, « Compt. Rend. », 84, 1450 (1877).
- [11] C. FRIEDEL e J. M. CRAFTS, « Ann. Chim. », 1, 449 (1884); idem, 1, 527 (1884).
- [12] V. V. KORSHAK e G. S. KOLESNIKOV, « J. Gen. Chem. USSR », 14, 435 (1944).
- [13] F. KUNKELL e G. ULEX, « J. prakt. Chem. », 86, 518 (1912); idem, 87, 227 (1913).
- [14] S. YURA e T. ONO, « J. Soc. Chem. Ind. Japan », 48, 31 (1945).
- [15] W. H. COPPOCK, « J. Org. Chem. », 22, 325 (1957).
- [16] Ved. anche in M. MATZNER, R. P. KURKJY e R. J. COTTER, « Chem. Rev. », 65, 645, (1964).
- [17] J. L. HALES, J. I. JONES e W. KYNASTON, « J. Chem. Soc. », 618 (1957).
- [18] R. A. NYQUIST e W. J. POTTS, « Spectrochim. Acta », 17, 679 (1961).
- [19] J. C. EVANS e J. OVEREND, « Spectrochim. Acta », 19, 701 (1963).
- [20] A. N. TERENIN, V. N. FILIMINOV e D. S. BYSTROV, « Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Phys. », 22, 110 (1958); « Chem. Abstr. », 53, 860 (1959).
- [21] M. F. LAPPERT, « J. Chem. Soc. », 817 (1961).
- [22] A. M. DEMBITSKII e T. N. SUMAROKOVA, « Opt. and Spectroscopy », 202 (1962).