
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, CARLO CASTELLARI, MARIA ANTONIETTA BERTOLUZZA MORELLI

Sulla formazione di «ioni ossicarbonio» per adsorbimento di cloruri degli acidi su catalizzatori. - Nota IV. Spettri ultrarossi di vapori dei cloruri degli acidi acrilico e benzoico adsorbiti su cloruro di alluminio solido

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.5, p. 668–675.
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_5_668_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_5_668_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 IV. *Spettri ultrarossi di vapori dei cloruri degli acidi acrilico e benzoico adsorbiti su cloruro di alluminio solido* (*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, CARLO CASTELLARI e MARIA ANTONIETTA BERTOLUZZA MORELLI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Infrared spectra of $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCl}$ (I), $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCl}$ (II) and $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCl}$ (III) adsorbed in vapour phase on solid aluminum chloride catalyst have been examined.

The undissociated adsorbed $\text{RCClO} \rightarrow \text{AlCl}_3$ species has been deduced by the spectra for all the examined acid chlorides (I, II, III); oxocarbonium ions $(\text{R}-\text{C}^+\equiv\text{O})$ have been observed only in the infrared spectra of adsorbed crotonic acid chloride (II). The electronic effects of radicals on the $-\text{COCl}$ group in the free molecules are studied to explain this behaviour.

In una serie di precedenti ricerche [1, 2, 3, 4] di questo Centro di Studio per la Chimica Applicata è stato esaminato il comportamento spettroscopico u.r. di vapori di cloruri degli acidi alifatici saturi e di alcuni loro derivati cloro-sostituiti, quando vengono adsorbiti su uno strato di cloruro di alluminio anidro. Questi cloruri si adsorbono prevalentemente secondo la forma $\text{RCClO} \rightarrow \rightarrow \text{AlCl}_3$, tramite l'ossigeno carbonilico, e solo alcuni di essi originano in superficie al catalizzatore anche ioni ossicarbonio adsorbiti $(\text{RCO})^+$, per dissociazione del legame carbonio-cloro all'atto dell'adsorbimento.

Sulla base dei risultati sperimentali è stata osservata una stretta relazione fra la formazione di ioni ossicarbonio adsorbiti e il pK degli acidi corrispondenti ai cloruri nelle molecole libere [3].

Ci si propone in questa Nota di esaminare l'adsorbimento su cloruro di alluminio dei cloruri degli acidi acrilico e benzoico e di discutere poi sulla formazione di ioni ossicarbonio tenendo conto anche dei risultati relativi al cloruro dell'acido crotonico adsorbito sullo stesso catalizzatore, già esposti in altra Nota [4].

PARTE SPERIMENTALE.

Gli spettri u.r. del cloruro dell'acido acrilico CH_2CHCOCl (prodotto puro Fluka) e del cloruro dell'acido benzoico $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (prodotto RP Erba) allo stato gasoso (figg. 1 a e 2 a) e adsorbiti su cloruro di alluminio (figg. 1 b

(*) 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 13 maggio 1967.

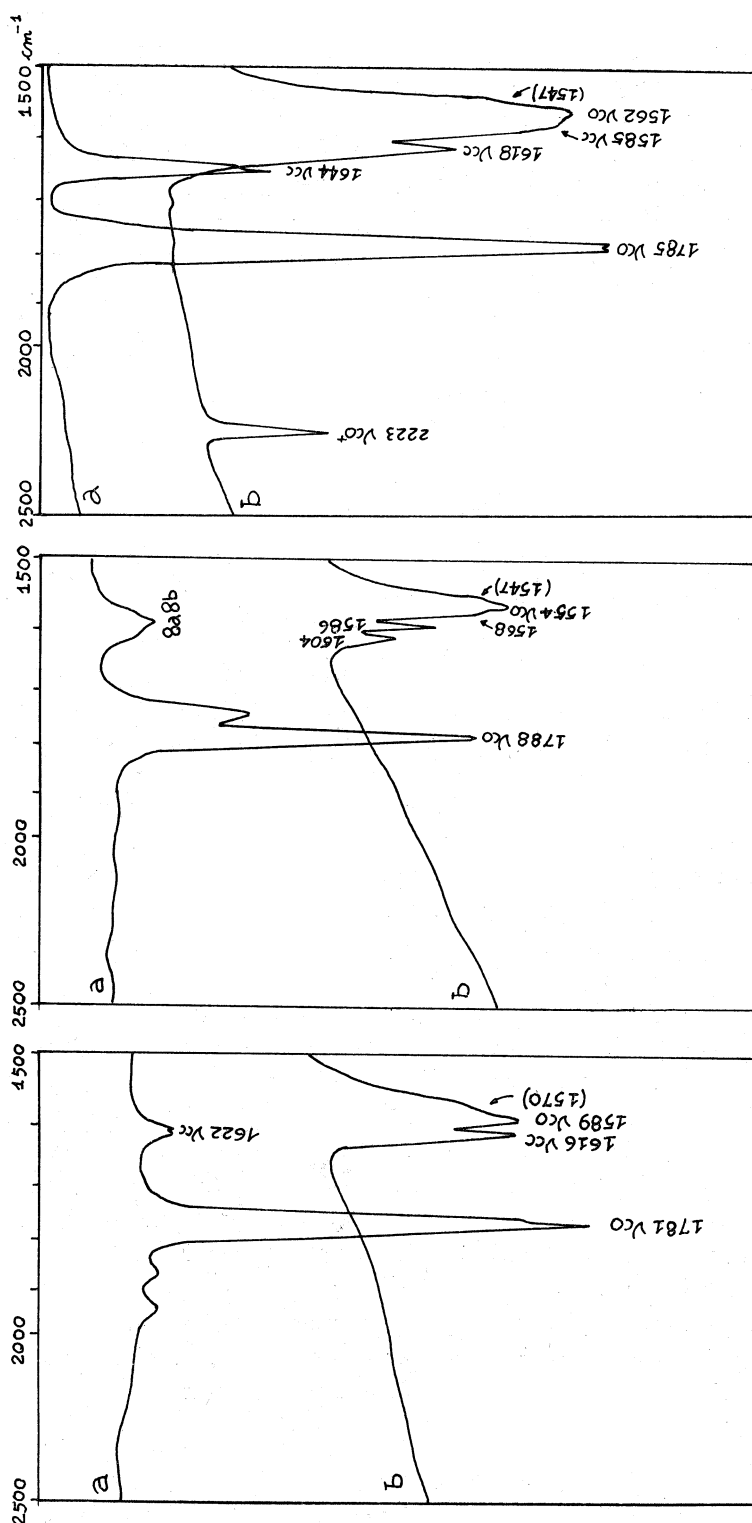


Fig. 3. - Spettri u.r. del cloruro dell'acido crotonico:

a) gasoso; b) adsorbito su AlCl_3 .

Fig. 2. - Spettri u.r. del cloruro dell'acido benzoico:

a) gasoso; b) adsorbito su AlCl_3 .

Fig. 1. - Spettri u.r. del cloruro dell'acido acrilico:

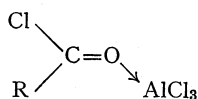
a) gasoso; b) adsorbito su AlCl_3 .

e 2 *b*) sono stati registrati con uno spettrografo Leitz a doppio raggio con ottica in salgemma nella zona delle frequenze carboniliche fra 2500 e 1500 cm^{-1} . Si riportano poi – figg. 3 *a* e 3 *b* – gli spettri u.r. del cloruro dell'acido crotonico gasoso e adsorbito su cloruro di alluminio, ottenuti in una precedente indagine [4]. Gli spettri u.r. delle specie adsorbite sono stati registrati immediatamente dopo aver fatto adsorbire minime quantità di vapori dei cloruri degli acidi su uno strato di cloruro di alluminio sublimato sotto vuoto direttamente sulle finestre di salgemma in una opportuna cella di misura. In queste condizioni si riescono a registrare spettri u.r. in cui non compaiono bande di assorbimento caratteristiche delle molecole libere dei cloruri degli acidi: inoltre anche a pressioni di 10^{-4} mmHg del sistema non si osservano modificazioni negli spettri u.r. delle specie adsorbite.

DISCUSSIONE.

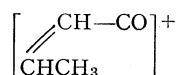
Gli spettri u.r. dei cloruri degli acidi acrilico, benzoico e crotonico (figg. 1, 2, 3,) presentano fra 2500 e 1500 cm^{-1} bande di assorbimento riferibili ad oscillazioni di valenza C=O e C=C. La frequenza della oscillazione localizzabile prevalentemente sul gruppo C=O cade a 1781 cm^{-1} , 1788 cm^{-1} e 1785 cm^{-1} rispettivamente negli spettri dei cloruri degli acidi acrilico (fig. 1 *a*), benzoico (fig. 2 *a*) e crotonico (fig. 3 *a*) gasosi. A loro volta le oscillazioni di valenza localizzabili prevalentemente sui legami C=C cadono a 1622 cm^{-1} e a 1644 cm^{-1} per i cloruri degli acidi acrilico (fig. 1 *a*) e crotonico (fig. 3 *a*) gasosi. Fra 1600 e 1580 cm^{-1} poi sono localizzabili le frequenze delle oscillazioni 8 *a* e 8 *b* proprie dell'anello benzenico della molecola del cloruro dell'acido benzoico gasoso (fig. 2 *a*). Negli spettri u.r. delle stesse sostanze adsorbite su cloruro di alluminio è osservabile un netto spostamento delle frequenze delle oscillazioni C=O verso più bassi valori (a 1589 cm^{-1} (1570 cm^{-1} flesso) per il cloruro dell'acido acrilico – fig. 1 *b* –, a 1554 cm^{-1} (1547 cm^{-1} flesso) per il cloruro dell'acido benzoico – fig. 2 *b* – e a 1562 cm^{-1} (1547 cm^{-1} flesso) per il cloruro dell'acido crotonico – fig. 3 *b* –) e minori modificazioni delle frequenze delle oscillazioni C=C (a 1616 cm^{-1} per il cloruro dell'acido acrilico – fig. 1 *b* – e a 1618 cm^{-1} per il cloruro dell'acido crotonico – fig. 3 *b* –). Nello spettro u.r. del cloruro dell'acido benzoico si osservano bande di assorbimento a 1604, 1586 e 1568 (flesso) cm^{-1} , attribuibili orientativamente ad oscillazioni dell'anello benzenico in risonanza con l'oscillazione carbonilica.

Tale comportamento spettroscopico è in accordo con una interazione elettronica fra l'ossigeno carbonilico delle molecole dei cloruri e atomi superficiali di alluminio – vacanti di elettroni – del catalizzatore



come è stato descritto in precedenti note riguardanti l'adsorbimento di composti carbonilici su AlCl_3 [1, 2, 4, 5, 6] ⁽¹⁾.

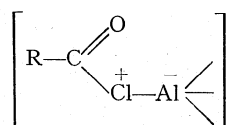
Negli spettri u.r. del cloruro dell'acido crotonico (fig. 3 *b*) compaiono, oltre alle bande sopradescritte, due nuove bande di assorbimento (a 2223 cm^{-1} e a 1585 cm^{-1}) che non sono presenti negli spettri u.r. dei cloruri degli acidi acrilico e benzoico adsorbiti. Tali bande sono state da noi attribuite rispettivamente alle oscillazioni $\nu_{(\text{CO})^+}$ e $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ dello ione crotonilio



adsorbito in superficie al catalizzatore. Pertanto gli spettri u.r. evidenziano la formazione di ioni ossicarbonio solo nel caso del cloruro dell'acido crotonico adsorbito.

Ci si propone ora di esaminare la possibilità di formazione di ioni ossicarbonio da parte dei cloruri degli acidi insaturi e aromatici considerando la struttura elettronica delle loro molecole, a completamento di precedenti discussioni sui cloruri degli acidi saturi [2, 3].

Si è supposto, in altra Nota [2], che la formazione di ione ossicarbonio da parte di cloruri degli acidi adsorbiti sul catalizzatore cloruro di alluminio avvenga tramite il trasferimento di una carica elettronica dall'atomo di cloro della molecola organica su un atomo di alluminio superficiale – vacante di elettroni – del catalizzatore, secondo una ipotetica struttura intermedia



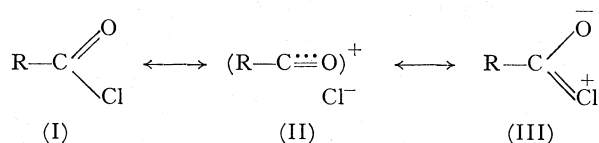
Il trasferimento di carica elettronica è governato a sua volta dalla relazione energetica:

$$(1) \quad E = I_p - A - |\Delta| - |\epsilon|$$

dove, 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 il potenziale di ionizzazione I_p del cloro nella molecola organica libera e l'energia E del trasferimento di carica intermolecolare. Pertanto la formazione di ioni ossicarbonio nell'adsorbimento dei cloruri degli acidi su uno stesso catalizzatore può essere qualitativamente esaminata tenendo conto soltanto della situazione elettronica dell'atomo di cloro nella molecola organica libera.

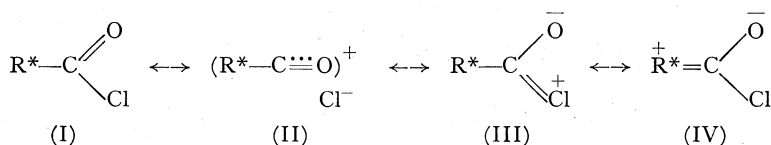
(1) Una simile interazione è stata proposta da B. P. Susz e coll. anche per il composto di addizione $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$ [7, 8].

Nel caso dei cloruri degli acidi saturi al gruppo funzionale —COCl compete una struttura risonante tra le principali forme



In particolare per il cloruro di acetile i contributi indicativi delle forme (I), (II) e (III) sono rispettivamente 49 %, 42 % e 9 % [9, 3]; la struttura (II), tra le tre soprascritte, è caratterizzata dal più basso potenziale di ionizzazione del cloro data la carica negativa localizzata su di esso; la struttura (III) invece possiede il più alto potenziale di ionizzazione del cloro per effetto della sua carica positiva. In generale quando il radicale saturo R è caratterizzato, rispetto a CH_3 , da un maggiore effetto induttivo dal radicale al gruppo funzionale (ad esempio C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, ecc.) viene favorita la delocalizzazione degli elettroni σ dal carbonio al cloro: aumenta allora il contributo della struttura (II) alla risonanza e diminuisce il potenziale di ionizzazione del cloro e quindi l'energia di trasferimento di carica E; sperimentalmente si osserva allora la formazione di ioni ossicarbonio per adsorbimento della molecola sul catalizzatore [2]. Viceversa un sostituito R caratterizzato da un effetto induttivo contrario (ad esempio $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, CHCl_2 , CCl_3 , ecc.) rinforza il carattere covalente del legame carbonio-cloro, favorendo la delocalizzazione degli elettroni π dal cloro all'ossigeno ⁽²⁾; si produce così un incremento del contributo della struttura (III) alla risonanza e un incremento del potenziale di ionizzazione del cloro e quindi dell'energia di trasferimento di carica E; sperimentalmente non si osserva la formazione di ioni ossicarbonio [2].

Passando ora a considerare il caso dei cloruri degli acidi insaturi e aromatici si può attribuire al gruppo funzionale —COCl della molecola libera una struttura in risonanza fra le principali forme



dove $\text{R}^* = \text{—CH=CH}_2$, —CH=CHCH_3 , $\text{—C}_6\text{H}_5$.

A differenza dei cloruri degli acidi saturi, la risonanza è qui estesa ad una nuova forma (IV) di trasferimento di carica intramolecolare π fra il radicale R^* e il legame carbonilico.

Per una prima valutazione del contributo della struttura (IV) alla risonanza ci si può riferire al caso delle aldeidi corrispondenti ai cloruri degli acidi in esame, per le quali la risonanza è limitata prevalentemente alle forme (I) e

(2) In $\text{ClCH}_2\text{—COCl}$ la lunghezza del legame C—Cl (1,74 Å [10]) è inferiore di 0,05 Å della lunghezza dell'analogo legame in $\text{CH}_3\text{—COCl}$ (1,79 Å [9]).

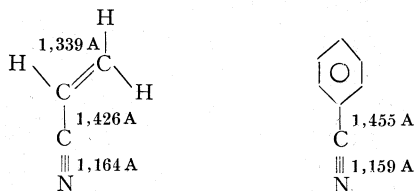
(IV). In base ad accurati e recenti calcoli di interazione configurazionale sulle molecole delle aldeidi acrilica [11] e benzoica [12], si può facilmente risalire al contributo della configurazione di trasferimento di carica nello stato fondamentale delle molecole, contributo che risulta del 4,5 % per l'aldeide acrilica e del 3,6 % per l'aldeide benzoica (3).

Non ci risultano dalla bibliografia analoghe, accurate indagini strutturali sull'aldeide crotonica; si può tuttavia ragionevolmente dedurre che il contributo della struttura di trasferimento di carica (IV) alla risonanza della molecola sia maggiore di quello proprio dell'aldeide acrilica. Ciò in conseguenza di un più basso valore del potenziale di ionizzazione degli elettroni π del radicale $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ che favorisce il trasferimento di carica sul gruppo carbonilico.

In analogia con queste osservazioni relative alle aldeidi si può allora pensare che il contributo della struttura (IV) alla risonanza delle molecole dei cloruri degli acidi in esame aumenti progressivamente passando dal cloruro dell'acido benzoico, a quello dell'acido acrilico, a quello dell'acido crotonico. Di conseguenza si può anche supporre che il contributo della struttura (III) caratterizzata da un trasferimento di carica π dall'atomo di cloro sul gruppo carbonilico e quindi ad azione competitiva con la struttura (IV), diminuisca progressivamente passando dal cloruro dell'acido benzoico, a quello dell'acido acrilico, a quello dell'acido crotonico.

Occorre ora prendere in esame il contributo alla risonanza della struttura (II) che caratterizza la ionicità del legame σ carbonio-cloro e che risulta molto favorita — come si è già detto — nel caso dei cloruri degli acidi saturi. A questo proposito valgono le considerazioni fatte nel caso dei cloruri degli acidi saturi, e cioè il contributo della struttura (II) aumenta parallelamente all'effetto induttivo dal radicale al gruppo $-\text{COCl}$. Rispetto ai radicali saturi (atomi di carbonio a idridizzazione tetraedrica), quelli insaturi e aromatici (atomi di carbonio a idridizzazione trigonale) si comportano come sostituenti elettronegativi e quindi impediscono un ugual afflusso di carica elettronica σ dal radicale al gruppo funzionale (4). Non è facile però valutare l'effetto induttivo σ dei radicali insaturi e aromatici in esame; tuttavia dai valori dei

(3) Questo risultato si accorda anche con accurate indagini di microonde sulla struttura molecolare dell'acrilonitrile [13] e del benzonitrile [14]: dal confronto delle distanze di legame delle due molecole



si può prevedere che il radicale vinile operi un maggior trasferimento di carica π sul gruppo nitrilico rispetto al radicale fenile.

(4) In $\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$ la lunghezza di legame $\text{C}-\text{Cl}$ (1,76 Å [15]) è inferiore di 0,03 Å della lunghezza dell'analogo legame in CH_3COCl (1,79 Å [9]).

pK degli acidi corrispondenti [16] (4,20 per l'acido benzoico, 4,25 per l'acido acrilico, 4,69 per l'acido crotonico) che dipendono sia dall'effetto induttivo σ del radicale, sia dal trasferimento di carica π sul gruppo carbossilico, si può ragionevolmente assegnare un effetto induttivo σ dello stesso ordine di grandezza ai radicali degli acidi acrilico e benzoico. Il trasferimento di carica π per questi due acidi può essere infatti considerato dello stesso ordine di grandezza, in analogia a quanto si è visto in precedenza per le aldeidi corrispondenti: la quasi coincidenza dei due valori di pK comporta quindi un effetto induttivo σ molto simile per i radicali $-\text{CH}=\text{CH}_2$ e $-\text{C}_6\text{H}_5$.

Riassumendo le considerazioni sopra esposte, si può concludere che fra i tre cloruri degli acidi considerati il cloruro dell'acido crotonico è quello per cui si ha il maggior contributo della struttura (II) e il minor contributo della struttura (III) alla risonanza della molecola. Ciò comporta un potenziale di ionizzazione del cloro minore per il cloruro dell'acido crotonico rispetto agli altri due cloruri e quindi una minore energia di trasferimento di carica intermolecolare E definita in (1).

Potrebbe essere così spiegata la formazione di ioni ossicarbonio da noi sperimentalmente riscontrata soltanto nell'adsorbimento del cloruro dell'acido crotonico sul catalizzatore (5).

Non si può escludere a priori però che possa influire sulla formazione di ioni ossicarbonio un certo grado di impedimento sterico nella molecola adsorbita; tuttavia occorre osservare a questo proposito che la molecola libera del cloruro dell'acido crotonico potrebbe esistere in più forme isomere (*s-cis* e *s-trans* rispetto ai doppi legami coniugati $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$) delle quali energeticamente dovrebbe essere favorita la forma *s-trans* che non presenti impedimento sterico.

In una nostra precedente indagine [3], relativa all'adsorbimento su AlCl_3 dei cloruri degli acidi saturi, è stata stabilita una relazione fra il pK degli acidi corrispondenti ai cloruri e la formazione di ioni ossicarbonio per adsorbimento: al fine di dedurre anche per i cloruri degli acidi insaturi e aromatici una analoga relazione, occorre estendere le misure a un numero maggiore di casi e inoltre tener conto della dipendenza del pK sia dall'effetto induttivo σ del radicale, sia dall'effetto di trasferimento di carica π .

Abbiamo in corso altre ricerche sull'argomento, sulle quali ci proponiamo di riferire in una prossima Nota.

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. Semeraro ed il prof. P. Favero per la ospitalità concessa nell'Istituto Chimico Ciamician di Bologna per la esecuzione di una parte delle misure.

(5) Una recente indagine di raggi X sul complesso $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$ ha mostrato che esso esiste nella forma indissociata $\text{C}_6\text{H}_5\text{CClO} \cdot \text{AlCl}_3$ [17].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, « Rend. Accad. Naz. Lincei », 36, 482 (1964).
- [2] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, *idem*, 41 (1966).
- [3] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, *idem*, 41, 79 (1966).
- [4] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. CASTELLARI, *idem*, in corso di stampa.
- [5] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, *idem*, 38, 145 (1965).
- [6] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, *idem*, 36, 178 (1964).
- [7] I. COOKE, B. P. SUSZ e C. HERSCHMANN, « Helv. Chim. Acta », 37, 1280 (1954).
- [8] B. P. SUSZ e D. CASSIMATIS, *idem*, 44, 395 (1961).
- [9] K. M. SINNOTT, « J. Chem. Phys. », 34, 851 (1961).
- [10] V. MORINO, K. KUCHITSU e M. SIGIURA, « J. Chem. Soc. Japan », 75, 647 (1954).
- [11] S. NAGAKURA, « Mol. Phys. », 3, 105 (1960).
- [12] K. KIMURA e S. NAGAKURA, « Theor. Chim. Acta », 3, 164 (1965).
- [13] C. C. COSTAIN e B. P. STICHEFF, « J. Chem. Phys. », 30, 777 (1959).
- [14] B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. B. DIXON, L. HANSEN-NYGAARD e J. RASTRUP-ANDERSEN, « J. Chem. Phys. », 37, 2027 (1962).
- [15] T. UKAJI, « Bull. Soc. Chem. Japan », 30, 737 (1957).
- [16] H. C. BROWN, D. H. MCDANIEL e O. HAFLIGER, in *Determination of Organic Structures by Physical methods*, E. A. Braude e F. C. Nachod, Accademic Press Inc., N.Y. 1955, pp. 567-662.
- [17] S. E. RASMUSSEN e N. C. BROCH, « Acta Chem. Scand. », 20, 1351 (1966).