
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIA
BERTOLUZZA MORELLI, CARLO CASTELLARI

**Indagine spettrometrica ultrarossa sulle
modificazioni superficiali di strati sottili
policristallini di acido ortoborico, H_3BO_3 , in
presenza di vapori di sostanze diverse. Nota I**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.3, p. 406–414.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_3_406_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. — *Indagine spettrometrica ultrarossa sulle modificazioni superficiali di strati sottili policristallini di acido ortoborico, H_3BO_3 , in presenza di vapori di sostanze diverse.* Nota I (*) di ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIA BERTOLUZZA MORELLI e CARLO CASTELLARI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — I.r. spectra of polycrystalline thin films of orthoboric acid H_3BO_3 in presence of acetonitrile, acetone, benzene, pyridine and triethylamine vapours are reported and discussed.

Pyridine and triethylamine vapours promote surface modifications of H_3BO_3 films with formation of pentaborate $[B_5O_6(OH)_4]^-$ hydrated ions and hydroxyborate $B(OH)_4^-$ ions.

An intuitive interpretation of this behaviour is given according to the correlated H-bond structure of surface layers of H_3BO_3 films and to the types of acid centers (Lewis and Brönsted).

In un programma di ricerca di questo Centro Studi di Chimica Applicata del CNR sulle proprietà superficiali dei materiali in relazione alle loro caratteristiche di impiego, abbiamo preso in esame l'acido ortoborico cristallino H_3BO_3 .

L'acido ortoborico presenta un notevole interesse come catalizzatore – nelle reazioni di ossidazione, idrogenazione e polimerizzazione –, come additivo nei cementi e nei materiali ceramici e in molti altri campi.

Come catalizzatore, a differenza del cloruro di alluminio – catalizzatore tipico di Lewis da tempo in studio presso questo Nucleo di ricerca del Centro Studi di Chimica Applicata [1] – l'acido ortoborico può in teoria comportarsi sia come acido di Lewis (tramite l'atomo di boro), sia come acido di Brönsted (tramite i protoni): sotto questo aspetto diventa interessante lo studio dell'acido ortoborico come catalizzatore in relazione al cloruro di alluminio.

Caratterizza poi l'acido ortoborico cristallino, da un punto di vista strutturale, una elegante struttura di legami a idrogeno ad anelli esagonali, che ricorda in parte quella dell'acqua (ghiaccio), già oggetto di una ricerca preliminare e fondamentale di questo Centro Studi [2]. Risulta pertanto non privo di interesse esaminare il contributo di questa struttura a legami a idrogeno alla caratterizzazione delle proprietà chimico fisiche superficiali dell'acido ortoborico.

In particolare, in questa Nota, si riferirà brevemente sulle modificazioni dello spettro u.r. dell'acido ortoborico – sotto forma di uno strato sottile policristallino – in presenza di vapori di diverse sostanze, quali acetonitrile, acetone, benzolo, piridina e trietilamina.

(*) 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 9 marzo 1968.

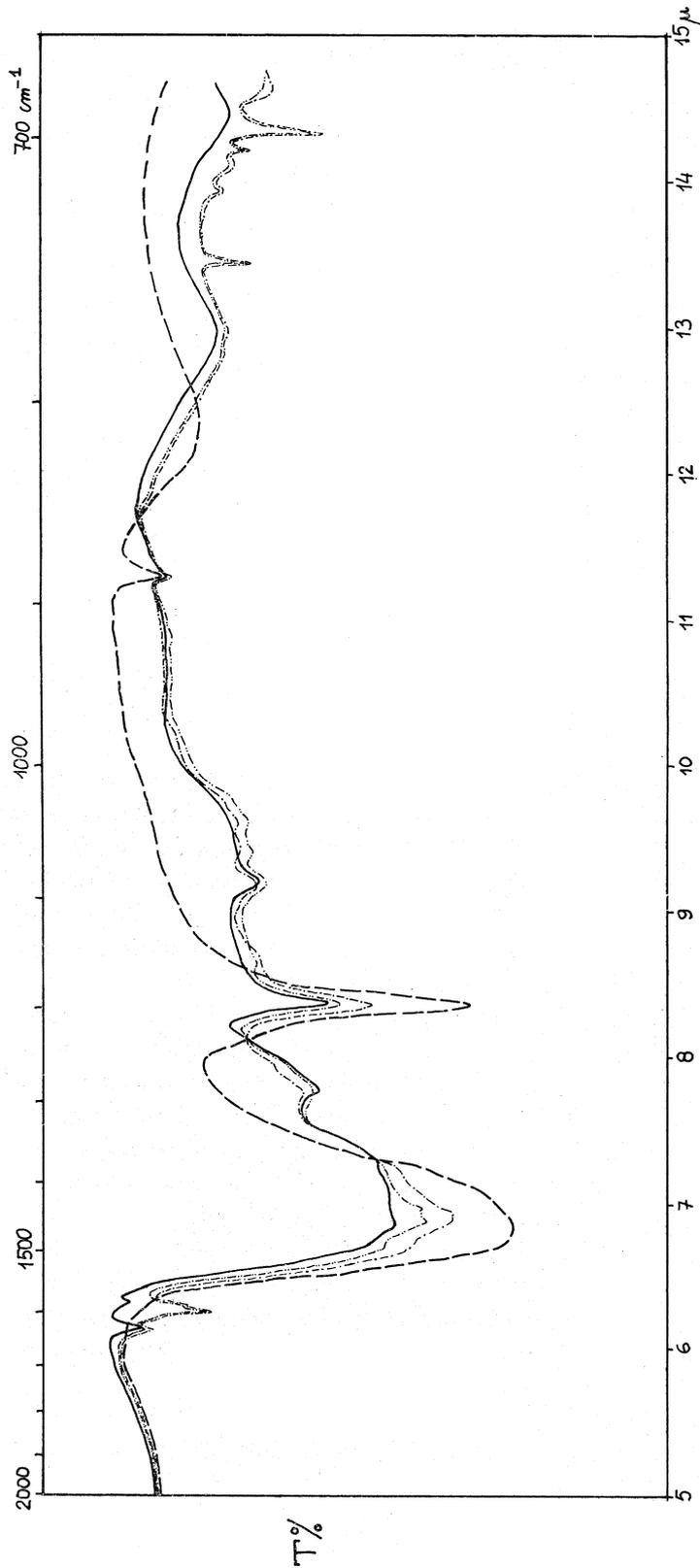


Fig. 1.

Spettri u. i. di:

- H_3BO_3 (strato sottile policristallino) a 10^{-3} mm Hg;
- H_3BO_3 + 1,5 mm Hg di C_2H_2N (tempo di contatto $\sim 15'$);
- H_3BO_3 + 1,5 mm Hg di C_2H_2N (tempo di contatto $\sim 30'$);
- H_3BO_3 dopo $30'$ di contatto con 1,5 mm Hg di C_2H_2N e successiva evacuazione (10^{-3} mm Hg).

PARTE SPERIMENTALE.

Gli spettri u.r. dell'acido ortoborico H_3BO_3 (prodotto Merck per analisi) sono stati registrati su strati sottili policristallini con un spettrografo Leitz a doppio raggio con ottica in salgemma fra 2 e 15 μ .

Gli strati sono stati ottenuti per deposizione su dischi di salgemma da sospensione in *n*-esano di polveri policristalline di acido ortoborico, finemente macinato in un mulino vibratore a palle d'agata.

Per le esperienze sono stati utilizzati benzolo, acetonitrile, acetone, piridina e trietilamina Erba RP, ulteriormente purificati prima dell'uso secondo i metodi della letteratura.

Nelle figg. 1 e 2 vengono riportati gli spettri u.r., fra 5 e 15 μ , di acido ortoborico alla pressione di 10^{-3} mmHg e in presenza di vapori rispettivamente di piridina (fig. 1) e trietilamina (fig. 2), a diversi tempi di contatto alla pressione del vapore di 1,5 mmHg, e sotto vuoto (10^{-3} mmHg).

DISCUSSIONE.

Gli spettri u.r. degli strati sottili policristallini di acido ortoborico presentano, fra 5 e 15 μ , i seguenti assorbimenti: a ~ 1455 cm^{-1} (banda assai intensa e larga), a 1195 cm^{-1} (intensa e netta), a 884 cm^{-1} (debole e netta) e a ~ 820 cm^{-1} (media e assai larga).

Come risulta dalla letteratura [3-8] la banda a 1455 cm^{-1} è attribuibile alle oscillazioni di valenza dei legami B—O delle molecole H_3BO_3 nel cristallo, le bande a 1195 e 884 cm^{-1} alle oscillazioni di deformazione BOH e quella a 820 cm^{-1} alle oscillazioni di torsione OH: l'assegnazione vibrazionale è in accordo con la struttura cristallina dell'acido ortoborico, che è costituito da piani molecolari infiniti in cui le molecole H_3BO_3 interagiscono fra loro per mezzo di ponti a idrogeno O—H...O [9, 10].

Per quanto riguarda gli spettri u.r. degli strati di acido ortoborico in presenza dei vapori delle sostanze in esame, abbiamo osservato un diverso comportamento per il benzolo, l'acetonitrile e l'acetone da un lato, e la piridina e la trietilamina dall'altro. In particolare gli spettri u.r. registrati su strati di acido ortoborico in presenza del primo gruppo di sostanze (benzolo, acetonitrile e acetone) presentano un insieme di bande che è la somma di quelle proprie degli spettri u.r. dello strato e dei vapori isolati; non si osservano infatti nuovi assorbimenti attribuibili ad interazioni superficiali fra lo strato di H_3BO_3 e le molecole del vapore, anche variando la pressione di quest'ultimo e il tempo di contatto strato-vapore; inoltre per evacuazione completa (10^{-3} mmHg) scompaiono negli spettri u.r. le bande proprie del vapore, rimanendo immutate quelle dello strato.

Il comportamento sopra descritto suggerisce che non si è verificata alcuna interazione, spettroscopicamente rilevabile, tra la superficie dello strato e le molecole del vapore.

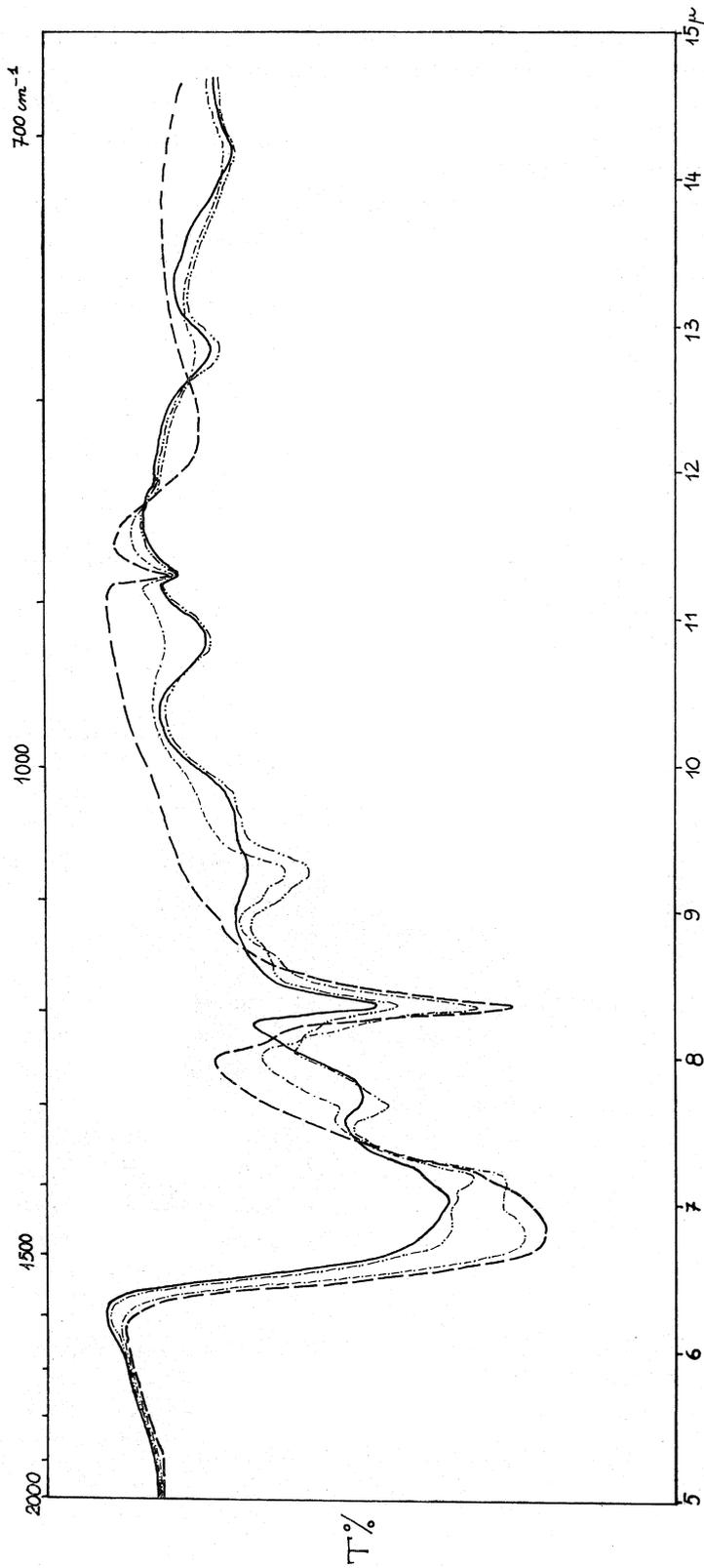


Fig. 2.

Spettri u. r. di:
 - - - - - H_2BO_3 (strato sottile policristallino) a 10^{-3} mm Hg;
 - · - · - · H_2BO_3 + 1,5 mm Hg di $(\text{B}_2\text{H}_9)_2\text{N}$ (tempo di contatto $\sim 15'$);
 · · · · · H_2BO_3 + 1,5 mm Hg di $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (tempo di contatto $\sim 30'$);
 — H_2BO_3 dopo 30' di contatto con 1,5 mm Hg di $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ e successiva evacuazione (10^{-3} mm Hg).

Viceversa, nel caso di piridina e trietilamina, si osservano subito, all'atto del contatto vapore-strato, le vistose modificazioni degli spettri delle figg. 1 e 2, modificazioni che si completano gradualmente in breve tempo ($\sim 1/2$ h). Infatti gli spettri u.r. dei sistemi di figg. 1 e 2 non cambiano sostanzialmente quando i vapori di piridina e di trietilamina vengono lasciati a contatto dell'acido per tempi superiori (1).

Inoltre dopo evacuazione dei vapori a 10^{-3} mmHg, si ottengono nei due casi spettri praticamente coincidenti (figg. 1 e 2), che possono pertanto essere riferiti prevalentemente a modificazioni superficiali dello strato dell'acido ortoborico, anche se non si può escludere la presenza di piccole quantità di specie chimicamente adsorbite (2).

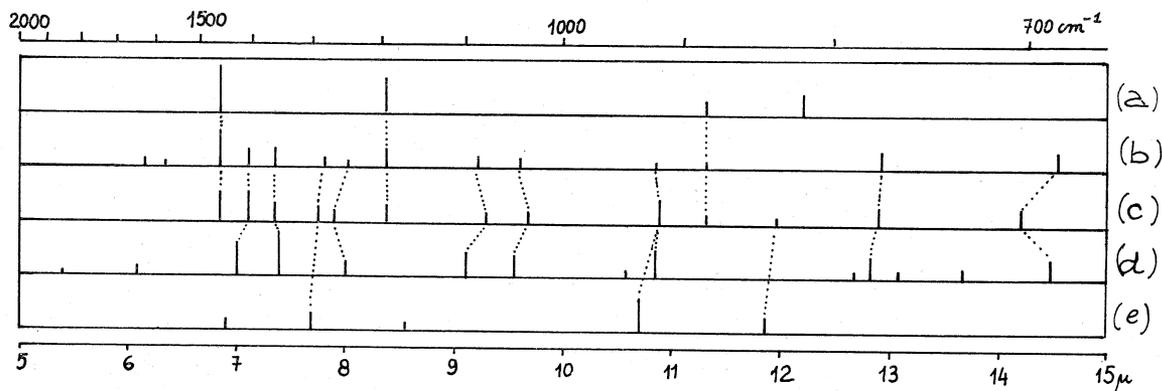


Fig. 3.

Spettri u. r. di: (a) H_3BO_3 (strato sottile policristallino) a 10^{-3} mmHg; (b) H_3BO_3 dopo 30' di contatto con 1,5 mmHg di C_2H_5N e successiva evacuazione (10^{-3} mmHg); (c) H_3BO_3 dopo 30' di contatto con 1,5 mmHg di $(C_2H_5)_3N$ e successiva evacuazione (10^{-3} mmHg); (d) $K[B_3O_3(OH)_4] \cdot 2 H_2O$ (pentaborato di potassio tetraidrato $KB_3O_6 \cdot 4 H_2O$); (e) $Na_2B(OH)_4Cl$ (teepleite $Na_2O \cdot 2 NaCl \cdot B_2O_3 \cdot 4 H_2O$) [13].

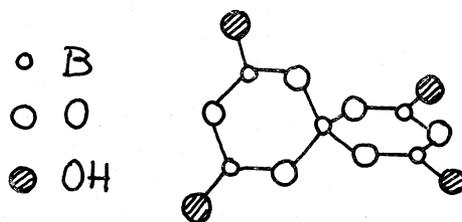
Osserviamo in particolare negli spettri a 10^{-3} mmHg (figg. 1 e 2) una sostanziale diminuzione delle intensità delle bande proprie dell'acido ortoborico e la comparsa di nuovi assorbimenti; tali risultati vengono diagrammati (numeri d'onda e intensità relative) in fig. 3.

L'interpretazione dei risultati, volta a stabilire la natura delle specie superficiali formatesi per contatto dei vapori di piridina e trietilamina con gli strati di acido ortoborico, è resa complicata dalla molteplicità dei poliborati [11] che possono derivare dall'acido borico, e dalla complessità dei corrispondenti spettri u.r. [12, 13].

(1) Al riguardo abbiamo in corso una serie di esperienze che si estendono anche al caso di altre amine e che tengono conto anche dell'influenza della pressione del vapore.

(2) Per stabilire la presenza di eventuali specie adsorbite è particolarmente indicata l'indagine nella zona dello spettro u.r. propria delle oscillazioni di valenza dei legami C—H. Nei casi in esame ci sembra di poter escludere, anche dall'esame degli spettri in questa zona, la presenza di specie adsorbite in quantità apprezzabili.

Ci sembra tuttavia di poter individuare negli spettri degli strati modificati (figg. 3 *b* e 3 *c*), oltre alle bande dell'acido ortoborico (fig. 3 *a*), anche bande caratteristiche di ioni pentaborato $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$



idratati e di ioni idrossiborato $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

Infatti lo spettro u.r. dello ione pentaborato idrato (fig. 3 *d*) (rilevato da emulsioni in nujol ed esaclorobutadiene di pentaborato di potassio tetraidrato da noi appositamente preparato secondo il metodo di Rammelsberger [14]) presenta una stretta analogia con gli spettri degli strati di acido ortoborico modificati per effetto del vapore (figg. 3 *b* e 3 *c*); d'altro canto lo spettro u.r. dello ione idrossiborato $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -teepleite [13, 15, 16] - (fig. 3 *e*) è caratterizzato da alcune bande che ci sembra di poter riscontrare negli spettri di figg. 3 *b* e 3 *c*, ma più marcate in quello dello strato di H_3BO_3 modificato per contatto con vapori di trietilamina (fig. 3 *c*).

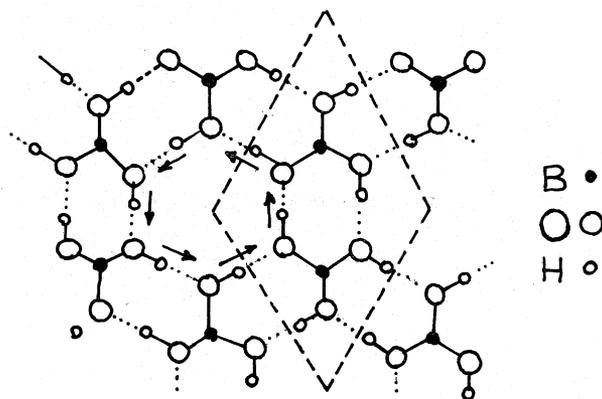
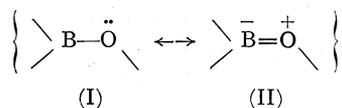


Fig. 4. - Struttura di un piano di H_3BO_3 .

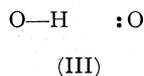
Non possiamo escludere però, sulla base di questi soli dati sperimentali, la presenza di piccole quantità di eventuali altre specie negli strati di acido borico modificato: i nostri risultati non di meno sono in accordo con un recente studio sui prodotti di reazione fra amine e acido borico [17]. La probabile formazione di ioni pentaborato $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ idratati - la cui struttura è stata determinata tramite indagini di raggi X [18, 19] e di RNM [20-22] - e di ioni idrossiborato $\text{B}(\text{OH})_4^-$ suggerirebbe una parziale disidratazione nel processo che dall'acido borico porta allo ione pentaborato e una contemporanea idratazione dell'acido borico a ione idrossiborato.

Una discussione più dettagliata del meccanismo con cui avvengono queste reazioni deve essere inquadrata alla luce delle teorie intese a spiegare la natura dei legami nei poliborati e a classificarne le strutture [11, 23-25].

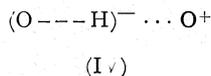
Senza voler entrare per ora in merito ad una siffatta discussione, vorremmo però osservare che la superficie dello strato di acido ortoborico - che possiede la struttura piana pseudoesagonale di ponti a idrogeno di fig. 4 - presenta due tipi di centri acidi: centri di Lewis e centri di Brönsted. I centri di Lewis sono dovuti agli orbitali vacanti di elettroni p_π del boro, che però interagiscono parzialmente con i corrispondenti orbitali dell'ossigeno per formare legami π boro-ossigeno [11]. La « forza » di questi centri è pertanto riferibile al contributo della struttura (I) di non legame π che caratterizza, nello schema più generale della teoria della risonanza, il legame π boro-ossigeno.



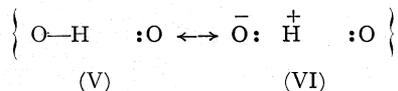
I centri di Brönsted sono invece localizzati sui protoni impegnati nei legami a idrogeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Nella teoria di trasferimento di carica del legame a idrogeno, come ha fatto recentemente osservare S. Bratož [26], la funzione d'onda del legame a idrogeno è distinta in due componenti, di cui una, detta di non legame, corrispondente alla struttura (III), l'altra di



di trasferimento di carica corrispondente alla struttura (IV). La « forza » dei



centri di Brönsted può essere allora collegata al contributo del carattere ionico (VI) al legame $\text{O}-\text{H}$ nella struttura di non legame (III) risonante fra le due forme:



Nell'acido ortoborico inoltre i legami a idrogeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ non sono tra loro isolati, ma mutuamente dipendenti (fig. 4), nel senso definito da C. A. Coulson [27] e più recentemente da M. Ageno [28] nel caso degli aggregati molecolari a più di un legame a idrogeno: evidenza sperimentale di tale mutua influenza in sistemi a più di un legame a idrogeno è stata fornita recentemente in base a misure di R.N.M. [29]. Pertanto la perturbazione

operata sul protone (centro acido di Brönsted) di un legame a idrogeno (nel nostro caso per interazione superficiale con una molecola di un vapore) si deve trasmettere agli altri legami a idrogeno dell'anello e può costituire l'avvio alle modificazioni superficiali dello strato da noi spettroscopicamente evidenziate.

Anche nel caso che l'interazione superficiale con una molecola di un vapore avvenga tramite un centro di Lewis dello strato, si ha una diminuzione dell'ordine di legame π boro-ossigeno e una perturbazione dei legami a idrogeno $O-H \cdots O$, conseguente ad una modificazione della distribuzione della nuvola di carica π degli ossigeni.

Non siamo riusciti ad ottenere fino ad ora evidenza spettroscopica sul tipo di interazione superficiale operata dalle molecole dei vapori di piridina e trietilamina con lo strato di acido ortoborico, e pertanto non possiamo stabilire se l'interazione avvenga su centri di Brönsted o di Lewis, o su entrambi.

Osserviamo però che in ogni caso l'interazione superficiale avviene soltanto con le molecole di quelle sostanze che hanno il potenziale di ionizzazione più basso ($(C_2H_5)_3N$ 7,50 e.v. [30]; C_5H_5N 9,23 e.v. [30]; C_6H_6 9,25 e.v. [30]; CH_3COCH_3 9,71 e.v. [30]; CH_3CN 12,20 e.v. [31]) e che quindi l'interazione fra le molecole del vapore e lo strato deve avvenire con un certo trasferimento di carica nel senso definito da R. S. Mulliken [32]. Inoltre l'interazione molecolare del vapore-strato comporta in tutti i casi una mutua perturbazione dei ponti a idrogeno $O-H \cdots O$ che pensiamo sia all'origine delle modificazioni superficiali messe in evidenza in questa indagine. Tali modificazioni comportano poi un riarrangiamento della superficie dello strato, riarrangiamento che potrebbe facilitare il contemporaneo desorbimento delle molecole del vapore.

Prima di concludere questa Nota vorremmo anche osservare che nel cristallo di acido ortoborico i legami π boro-ossigeno, a cui è collegata la « forza » dei centri acidi di Lewis come si è detto poco sopra, possono interagire con quelli delle molecole vicine purché sussista nei ponti a idrogeno $O-H \cdots O$ che li uniscono una sufficiente delocalizzazione elettronica atta a trasmettere gli effetti di coniugazione. Il fenomeno è analogo a quello discusso nel caso delle proteine [33] e conduce direttamente al concetto di bande di energie dei legami π boro-ossigeno e quindi al concetto di banda di energia dei centri acidi di Lewis.

Si ringrazia il prof. G. B. Bonino per il costante interessamento e le fruttuose discussioni.

Gli Autori ringraziano anche il prof. G. Semerano e il prof. P. Favero per la ospitalità loro concessa presso l'Istituto « G. Ciamician » di Bologna per la esecuzione di una parte delle misure.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Per una recente rassegna dei risultati vedasi: A. BERTOLUZZA, *Fenomeni di adsorbimento sui cristalli di $AlCl_3$ solido nei riguardi della catalisi in reazioni di tipo Friedel e Crafts*, «Corsi e Seminari di Chimica», n. 7, C.N.R., Roma, 89-97 (1967).
- [2] A. BERTOLUZZA, «Rend. Accad. Naz.», 40, 12 (1961).
- [3] D. H. BETHEL e N. SHEPPARD, «Trans. Farady Soc.», 51, 9 (1955).
- [4] R. R. SERVOSS e H. M. CLARK, «J. Chem. Phys.», 26, 1176 (1957).
- [5] T. A. SIDEROV e N. N. SOBELEV, «Optika i Spektroskopija», 1, 393 (1953).
- [6] D. H. HORNIG e R. C. PLUMB, «J. Chem. Phys.», 26, 637 (1957).
- [7] C. W. F. T. PISTORIUS, «J. Chem. Phys.», 31, 1452 (1959).
- [8] R. OTTINGER e S. J. CYVIN, «Acta Chem. Scand.», 20, 1389 (1966).
- [9] W. H. ZACHARIASEN, «Z. Krist.», 88, 150 (1934); «Acta Cryst.», 7, 305 (1954).
- [10] J. M. COWLEY, «Acta Cryst.», 6, 522 (1953).
- [11] V. F. ROSS e J. O. EDWARDS, *The Structural Chemistry of the Borates in The Chemistry of Boron and its Compounds*, E. L. MUETTERTIES, J. WILEY, New York 1966, 155-207.
- [12] C. E. WEIR e R. A. SCHROEDER, «J. Res. NBS», 68A, 465 (1964).
- [13] C. E. WEIR, *idem*, 70A, 153 (1966).
- [14] «Pogg. Ann.», 95, 199 (1885); vedasi anche J. A. S. SMITH e R. E. RICHARDS, «Trans. Faraday Soc.», 48, 307 (1952).
- [15] J. O. EDWARDS, G. C. MORRISON, V. F. ROSS e J. W. SCHULTZ, «J. Am. Chem. Soc.», 77A, 266 (1955).
- [16] W. E. KLEE, «Zeit. Anorg. Chem.», 343, 58 (1966).
- [17] B. D. VINEYARD e H. C. GODT, «Inorg. Chem.», 3, 1144 (1964).
- [18] W. H. ZACHARIASEN, «Z. Krist.», 98, 266 (1937).
- [19] W. H. ZACHARIASEN e H. A. PLETTINGER, «Acta Cryst.», 16, 376 (1963).
- [20] P. J. BRAY, J. O. EDWARDS, J. G. O' KEEFE, V. ROSSE e I. TATSUZAKI, «J. Chem. Phys.», 35, 435 (1961).
- [21] J. A. S. SMITH e R. E. RICHARDS, «Trans. Farady Soc.», 48, 307 (1952).
- [22] A. A. SILVIDI e J. W. MCGRATH, «J. Chem. Phys.», 30, 1028 (1959).
- [23] J. O. EDWARDS e V. ROSS, «J. Inorg. and Nuclear Chem.», 15, 329 (1960).
- [24] C. L. CHRIST, «Am. Min.», 45, 334 (1960).
- [25] J. DALE, «J. Chem. Soc.», 922 (1961).
- [26] S. BRATÖZ in *Advances in Quantum Chemistry*, Ed. Per.-Olov Löwdin, vol. 3, Acc. Press, N. Y. 1967, 209-235.
- [27] «Hydrogen bond», D. HADZI e H. W. THOMPSON, Pergamon Press, Londra, 339-360.
- [28] M. AGENO, «Proceed. Nat. Acad. Science», 57, 567 (1967).
- [29] E. R. LIPPINCOTT e A. S. RAO, «J. Chem. Phys.», 41, 3006 (1964).
- [30] D. W. TURNER, in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Ed. V. Gold, vol. 4, Acc. Press, Londra 1966, 31-69.
- [31] A. J. C. NICHOLSON, «J. Chem. Phys.», 43, 1171 (1965).
- [32] R. S. MULLIKEN, «J. Phys. Chem.», 56, 801 (1952); «J. Am. Chem. Soc.», 74, 811 (1952).
- [33] B. PULLMAN e A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Interscience Publish, N. Y. 1963, pp. 301 e sg.