
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIOV. BATTISTA BONINO, ALESSANDRO BERTOLUZZA,
CARLO CASTELLARI

**Spettri u. r. di cloruri degli acidi carbossilici
adsorbiti su cloruro di alluminio solido. Nota VI.
Osservazioni generali sullo adsorbimento dei cloruri
degli acidi bicarbossilici insaturi (cloruro di fumarile)
e aromatici (cloruro di o-ftalile) su $AlCl_3$**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.5, p. 339–343.*
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_5_339_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_5_339_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 u. r. di cloruri degli acidi carbossilici adsorbiti su cloruro di alluminio solido.* Nota VI. *Osservazioni generali sullo adsorbimento dei cloruri degli acidi bicarbossilici insaturi (cloruro di fumarile) e aromatici (cloruro di o-ftalile) su AlCl_3* (*). Nota di GIOV. BATTISTA BONINO, ALESSANDRO BERTOLUZZA e CARLO CASTELLARI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Our most recent spectroscopic investigations concerning the adsorption of dicarboxylic acid chlorides unsaturated (fumaroyl) and aromatic (o-phthaloyl sym.) adsorbed on anhydrous aluminum chloride catalyst, are resumed.

It is observed that the o-phthaloyl chloride sym. causes an isomerization reaction in catalyst's presence, forming the cyclic unsymmetric adsorbed isomer. On the contrary, the fumaroyl chloride is adsorbed in the trans form typical of the free molecule.

The different behaviour is explained by an intramolecular charge transfer process between the two COCl groups of the molecule.

This process is possible only in the case of the o-phthaloyl chloride sym.

In una serie di indagini spettrometriche u.r. di questo Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. è stato studiato l'adsorbimento su cloruro di alluminio solido e anidro di vapori di cloruri di acidi alifatici saturi [1, 2], insaturi [3, 4] e aromatici [4]. Per alcune di queste sostanze è stata spettroscopicamente messa in evidenza, per la prima volta, la formazione di ioni ossicarbonio ($\text{R}-\text{CO}^+$) assieme ad un'altra specie ($\text{R}-\text{CClO} \rightarrow \text{AlCl}_3$), indissociata e adsorbita sul catalizzatore tramite l'ossigeno carbonilico; per altre, invece, si è riscontrato soltanto la formazione della specie indissociata ($\text{R}-\text{CClO} \rightarrow \text{AlCl}_3$).

Si è anche osservato che sussiste una stretta relazione fra la formazione degli ioni ossicarbonio e la struttura elettronica delle molecole libere dei cloruri degli acidi [5, 4].

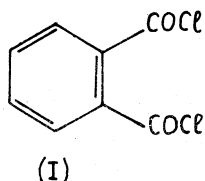
Sono ora in corso alcune indagini relative all'adsorbimento sullo stesso catalizzatore dei cloruri di alcuni acidi bicarbossilici.

In questa Nota si riassumeranno brevemente i risultati sperimentali e alcune considerazioni strutturali — in parte pubblicate [6] e in parte in corso di pubblicazione [7, 8] — che riguardano i cloruri degli acidi bicarbossilici insaturi (cloruro di fumarile) e aromatici (cloruro di o-ftalile simmetrico) adsorbiti su cloruro di alluminio.

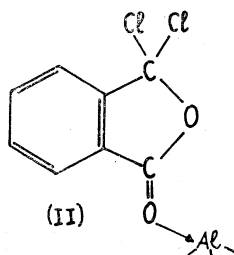
(*) Lavoro eseguito nel programma di ricerche del Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 19 novembre 1968.

Nel caso del cloruro di *o*-ftalile simmetrico (I) [6]



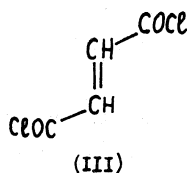
si è potuto dedurre dagli spettri u.r. che alla specie adsorbita compete la struttura (II) propria del lattone isomero, noto come cloruro di ftalile asimmetrico.



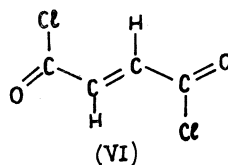
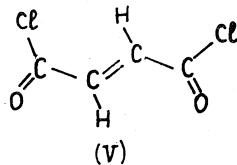
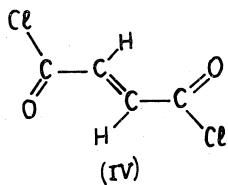
Tale deduzione si basa sul confronto dello spettro u.r. della specie adsorbita con quello del cloruro di ftalile asimmetrico – da noi preparato secondo il metodo di E. Ott [9] – e sullo studio delle perturbazioni delle oscillazioni di valenza dei legami C=O, C—O—C e C—Cl comportate dalla interazione della molecola col catalizzatore. Gli spettri u.r. rivelano inoltre l'assenza di specie ioniche adsorbite (ioni ossicarbonio).

L'isomerizzazione del cloruro di *o*-ftalile dalla forma simmetrica a quella asimmetrica in presenza di cloruro di alluminio è anche ampiamente evidenziata dalle reazioni di acilazione di Friedel-Crafts, in cui il cloruro di *o*-ftalile reagisce nella forma asimmetrica [10, 11].

Una analoga isomerizzazione non è stata da noi spettroscopicamente riscontrata nel caso del cloruro di fumarile (III) adsorbito a temperatura ambiente [7].

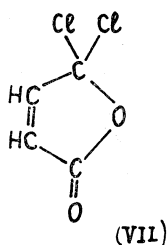


Il cloruro di fumarile libero, infatti, può coesistere – come suggeriscono i nostri risultati spettroscopici [7] – in tre pseudo isomeri [*s*-cis, *s*-cis] (IV), [*s*-trans, *s*-cis] (V) e [*s*-trans, *s*-trans] (VI)



e si adsorbe sul catalizzatore prevalentemente sotto la forma dell'isomero [*s*-trans, *s*-cis] (V), cioè secondo una struttura – distorta – in cui entrambi gli ossigeni carbonilici interagiscono con un atomo superficiale di alluminio di AlCl_3 .

Anche in questo caso non si osservano dagli spettri u.r. la formazione di specie ioniche adsorbite a struttura di ioni ossicarbonio. A conferma del fatto che il cloruro di fumarile si adsorbe senza isomerizzarsi è stato registrato lo spettro u.r. dell'isomero corrispondente, cloruro di maleile, – da noi preparato secondo le indicazioni della letteratura [9] –, che esiste soltanto nella forma ciclica asimmetrica (VII) [9, 12].

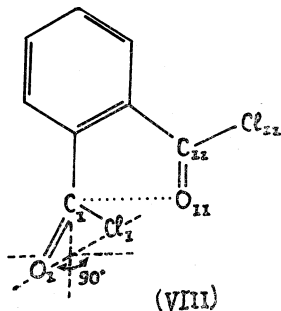


Si è poi mostrato come in base a questo spettro non sia possibile una corretta interpretazione dello spettro u.r. del cloruro di fumarile adsorbito.

Anche il comportamento chimico del cloruro di fumarile nelle reazioni di acilazione di Friedel-Crafts catalizzate da cloruro di alluminio, che avvengono con formazione di prodotti di reazione in cui la struttura trans è mantenuta [10, 11], avvalorano le conclusioni di cui sopra.

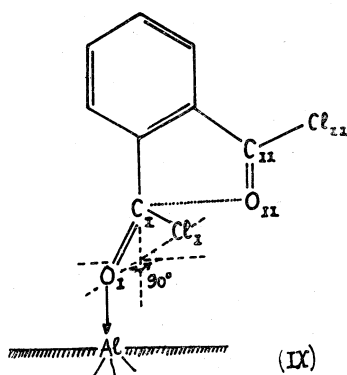
Sulla scorta di questi risultati sperimentali si sono prese in esame, in una indagine successiva [8], le caratteristiche strutturali che possono essere alla base della reazione di isomerizzazione del cloruro di *o*-ftalile dalla forma simmetrica a quella asimmetrica quando si adsorbe sul catalizzatore.

La struttura molecolare del cloruro di *o*-ftalile non è nota in letteratura; in base ad uno studio delle poche strutture molecolari conosciute, relative all'acido ftalico e derivati e in particolar modo di quella dell'*o*-ftalato di metile – che è isoelettronico del cloruro di *o*-ftalile – si è avanzata l'ipotesi che alla molecola del cloruro di *o*-ftalile competa una struttura che non si discosta sostanzialmente da quella (VIII) in cui un gruppo —COCl è nel piano dell'anello benzenico, mentre l'altro è ad esso perpendicolare.



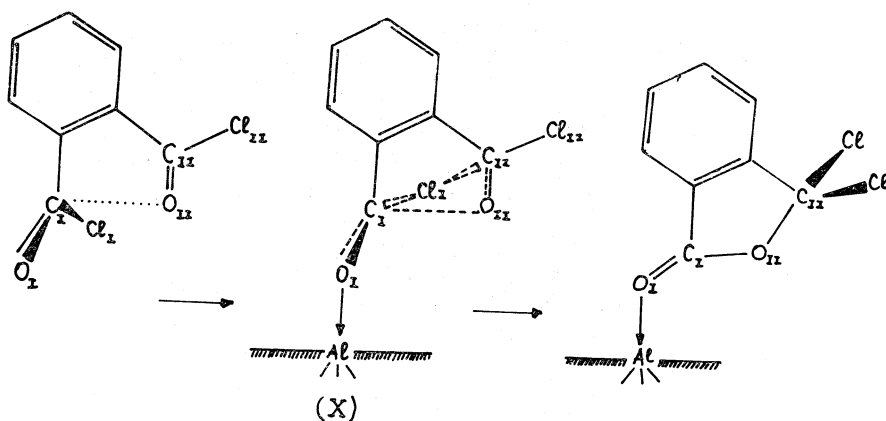
La disposizione dei gruppi —COCl nella molecola può permettere allora l'attuarsi di una interazione di trasferimento di carica intramolecolare fra un orbitale p di non legame dell' O_{II} con l'orbitale molecolare π^* del carbonile C_1O_1 : infatti gli atomi O_{II} e C_1 sono disposti a distanza interatomica propria di atomi contigui in un anello pentatomico e inoltre gli orbitali atomici p dell' O_{II} e $p_\pi(\pi^*)$ del C_1 sono diretti l'uno verso l'altro con sovrapposizione non nulla ⁽¹⁾.

Nella molecola di cloruro di *o*-ftalile adsorbita (IX) il trasferimento intramolecolare $\text{O}_{\text{II}} \rightarrow \text{C}_1$ si intensifica in quanto aumenta, per effetto dell'interazione dell'ossigeno carbonilico O_1 col catalizzatore, l'affinità elettronica del carbonile C_1O_1 .



L'accentuarsi del processo di trasferimento di carica intramolecolare $\text{O}_{\text{II}} \rightarrow \text{C}_1$ nella molecola di cloruro di ftalile adsorbita sul catalizzatore comporta un rafforzamento dell'interazione fra l' O_{II} ed il C_1 , una diminuzione dell'ordine di legame π del carbonile C_1O_1 , un indebolimento del legame C_1Cl_1 e un più spiccato grado di polarizzazione del legame $\text{C}_{\text{II}}\text{O}_{\text{II}}$.

Si può pensare che queste perturbazioni elettroniche favoriscano la reazione di isomerizzazione, la quale avviene, in accordo con il meccanismo (X)



(1) Una più approfondita discussione riguardante tale interazione di trasferimento di carica intramolecolare è svolta nel lavoro [8] in corso di stampa.

qui di seguito raffigurato, con la formazione di un nuovo legame $O_{II}-C_I$, la dissociazione del legame C_I-Cl_I , la formazione del legame $C_{II}-Cl_I$ e un contemporaneo riarrangiamento molecolare che porta alla planarità della molecola adsorbita di cloruro di *o*-ftalile asimmetrico.

Concludendo si può osservare che la reazione di isomerizzazione del cloruro di *o*-ftalile è favorita da un processo di trasferimento di carica intramolecolare. Resta giustificato allora anche il comportamento del cloruro di fumarile che si adsorbe sul catalizzatore senza isomerizzarsi: la sua struttura infatti – come si è detto poco sopra –, sia per la molecola libera, sia per la molecola adsorbita, non è compatibile con un trasferimento di carica intramolecolare del tipo di quello discusso per il cloruro di *o*-ftalile simmetrico.

In questa Nota si è inteso inquadrare e riassumere le nostre più recenti indagini [8, 9] relative all'adsorbimento di cloruri di acidi bicarbossilici su cloruro di alluminio, che sono attualmente in corso di pubblicazione. Ad esse si rimanda per una discussione più approfondita e dettagliata dei singoli argomenti.

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician» dell'Università di Bologna, dove è stata eseguita una parte delle ricerche.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **36**, 481 (1964).
- [2] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **40**, 993 (1966).
- [3] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **41**, 446 (1966).
- [4] A. BERTOLUZZA, C. CASTELLARI e M. A. BERTOLUZZA MORELLI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **42**, 668 (1967).
- [5] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **41**, 79 (1966).
- [6] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », **43**, 72 (1967).
- [7] *Spettro u.r. di vapori di cloruro di fumarile adsorbiti su cloruro di alluminio solido*, in corso di pubblicazione sulla « Ric. Scient. ».
- [8] *Meccanismo elettronico di isomerizzazione del cloruro di o-ftalile simmetrico adsorbito su $AlCl_3$* , in corso di pubbl. sulla « Ric. Scient. ».
- [9] E. OTT, « Ann. », **392**, 245 (1912).
- [10] C. A. THOMAS, *Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry*, Reinhold, New York 1941.
- [11] G. A. OLAH, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Voll. 1-4, « Interscience », 1963-65.
- [12] E. H. RODD, *Chemistry of Carbon Compounds*, **1**, 991, Elsevier Publ., Amsterdam.