
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIANFRANCO FABBRI,
GIOVANNI FARNÈ

Spettri ultrarossi di piridina adsorbita su cloruro di alluminio e su silice allumina

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 37 (1964), n.6, p. 424–428.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_6_424_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 piridina adsorbita su cloruro di alluminio e su silice allumina*^(*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, GIANFRANCO FABBRI e GIOVANNI FARNÈ, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

Desideriamo discutere in questa Nota alcuni risultati ottenuti a mezzo di ricerche spettroscopiche nell'ultrarosso sui sistemi piridina (gas)-cloruro di alluminio (solido) e piridina (gas)-silice allumina.

Lo scopo della ricerca è quello di studiare comparativamente il comportamento dei due catalizzatori sotto particolari condizioni: si sa che la silice allumina è descritta in letteratura come un catalizzatore acido almeno in parte protonico (per la presenza dei siti di Brønsted (cfr. ad esempio [1]).

METODI SPERIMENTALI.

Le esperienze sono state condotte su cloruro di alluminio anidro Merck per sintesi risublimato più volte sotto vuoto immediatamente prima delle esperienze stesse. Le sublimazioni venivano eseguite direttamente nella cella spettroscopica per poter mantenere il campione sublimato fuori dal contatto dell'aria fino al termine dell'esperienza. La silice allumina era un prodotto Crosfield al 25 % Al_2O_3 , 75 % SiO_2 . La piridina, prodotto Erba RP, fu distillata più volte su NaOH solida e mantenuta sempre su NaOH. Gli spettri sono stati registrati con uno spettrografo Perkin Elmer 21 e con uno spettrografo Leitz, ambedue con ottica in NaCl, con le tecniche descritte in precedenti Note [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

RISULTATI.

In fig. 1 sono riportate schematicamente le posizioni delle oscillazioni fondamentali della piridina [9] e della piridina adsorbita su cloruro di alluminio e su silice allumina da noi registrate; sono riportate inoltre quelle dello ione piridinio secondo D. Cook [10]. In Tab. I sono riportate le frequenze dei massimi di questi assorbimenti. Per quanto riguarda l'adsorbimento su silice allumina, la zona spettrale esaminata è forzosamente ridotta a quella compresa fra 1800 e 1350 cm^{-1} a causa della forte diffusione dei campioni a più alte frequenze e dell'assorbimento, larghissimo e intenso, proprio del catalizzatore alle frequenze più basse. In più, sempre nel caso della silice allumina, compaiono a 1650 e 1450 cm^{-1} circa, due forti e larghi assorbimenti, il primo

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

(**) Nella seduta del 12 dicembre 1964.

dovuto ad acqua ed il secondo a ioni ammonio [11] [12] presenti nel sistema anche in avanzate condizioni di attivazione (350°C , 10^{-4} tor); essi sono tali da rendere difficoltosa la rilevazione delle più deboli bande della specie adsorbita e la loro localizzazione precisa. Non ci occuperemo pertanto della struttura degli assorbimenti che compaiono in questa zona.

Dalla fig. 1 si può osservare che gli spettri della piridina adsorbita sia su cloruro di alluminio che su silice allumina, appaiono, per quanto riguarda il numero degli assorbimenti (a parte alcuni deboli), come la somma delle componenti fondamentali della piridina (trascorrendo lievi spostamenti nella posizione delle bande), e di quelle più intense dello ione piridinio. Questo fatto, nel caso di piridina adsorbita su silice allumina, fu già osservato da E. P. Parry [13], il quale fu condotto ad ammettere che su silice allumina la piridina può essere adsorbita secondo due differenti meccanismi, e cioè come piridina coordinata su centri di Lewis e come ioni piridinio formati per interazione con centri di Brönsted. In questo caso i nostri risultati e le nostre conclu-

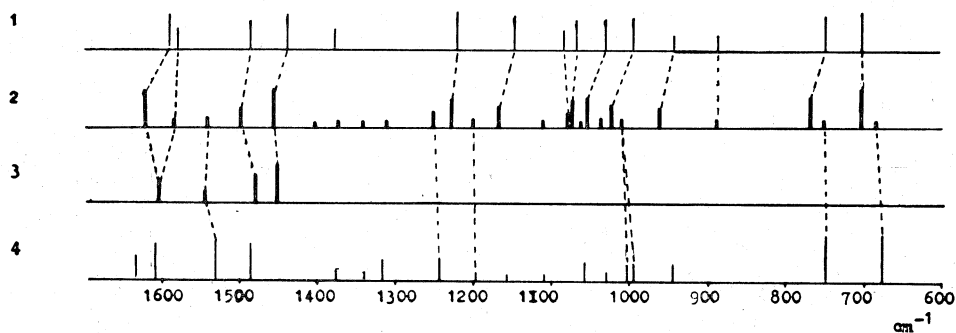


Fig. 1.

1: Piridina; 2: Piridina su cloruro di alluminio; 3: Piridina su silice allumina; 4: Ione piridinio.

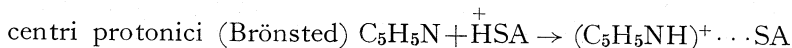
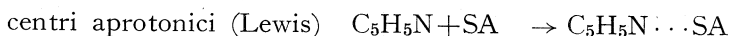
sioni sono praticamente in accordo con quelle di Parry [13]; infatti l'adsorbimento su centri aprotonici, se ha luogo per interazione dell'azoto piridinico, come sembra ragionevole attendersi, deve condurre all'osservazione di un numero di assorbimenti di questa specie eguale a quello osservabile su piridina libera: questo perché le oscillazioni riferibili all'adsorbente, come pure quelle attribuibili all'interazione azoto-catalizzatore cadono al di fuori della zona spettrale da noi esaminata. Per quanto riguarda lo ione piridinio, osserviamo che lo spettro riportato in colonna 4 di Tab. I, risulta, in base ai dati di D. Cook [10] caratteristico dello ione stesso. In particolare, inoltre, riferendoci alla banda a 1548 cm^{-1} , le nostre esperienze hanno mostrato che su campioni di silice allumina precedentemente attivati a temperature intorno ai 500°C , non se ne osserva la comparsa.

Se si ammette la possibilità di conversione dei centri di Brönsted in centri di Lewis per attivazione [11] [12] [14], come sembra generalmente accettato, quanto detto può risultare un elemento a conforto dell'assegnazione di questa componente a ioni piridinio presenti nel sistema.

TABELLA I.

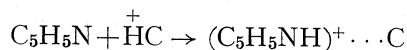
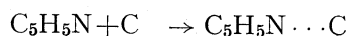
Piridina oscillaz. fond. [9] cm ⁻¹	Piridina adsorbita su AlCl ₃ cm ⁻¹	Piridina adsorbita su SiO ₂ -Al ₂ O ₃ cm ⁻¹	Ione piridinio in (C ₅ H ₅ NH) ⁺ Cl ⁻ [10] cm ⁻¹
1583 <i>ff</i>	1613 <i>f</i>	1612 <i>m</i>	1634 <i>m</i>
1572 <i>m</i>	1577 <i>d</i>	1548 <i>d</i>	1610 <i>ff</i>
	1535 <i>d</i>	1480 <i>m</i>	1532 <i>ff</i>
1482 <i>f</i>	1489 <i>m</i>	1449 <i>ff</i>	1448 <i>ff</i>
1439 <i>f</i>	1450 <i>ff</i>		1377 <i>d</i>
	1397 <i>dd</i>		1342 <i>d</i>
	1366 <i>dd</i>		1318 <i>m</i>
	1339 <i>dd</i>		1244 <i>m</i>
	1305 <i>dd</i>		1200 <i>d</i>
1375 <i>m</i>			1162 <i>d</i>
	1249 <i>d</i>		1060 <i>m</i>
1218 <i>f</i>	1220 <i>m</i>		1030 <i>d</i>
	1195 <i>d</i>		1005 <i>m</i>
1148 <i>f</i>	1161 <i>m</i>		(995) <i>m</i>
	1101 <i>dd</i>		945 <i>m</i>
1085 <i>d</i>	1077 <i>d</i>		750 <i>ff</i>
1068 <i>f</i>	1070 <i>m</i>		680 <i>ff</i>
	1056 <i>d</i>		
1030 <i>f</i>	1048 <i>f</i>		
	1030 <i>d</i>		
992 <i>f</i>	1016 <i>m</i>		
	1005 <i>d</i>		
942 <i>d</i>	953 <i>d</i>		
886 <i>d</i>	876 <i>d</i>		
749 <i>f</i>	761 <i>f</i>		
	750 <i>m</i>		
700 <i>ff</i>	697 <i>ff</i>		
	680 <i>m</i>		

L'adsorbimento di piridina su silice allumina, per campioni attivati a temperature non superiori ai 300–350 °C, si mostra quindi dai dati spettrali come riferibile a due meccanismi secondo gli schemi (SA = Silice allumina):



Passando ora all'esame degli spettri della piridina adsorbita su cloruro di alluminio, osserviamo accanto agli assorbimenti riferibili a piridina coordinata, quelli caratteristici dello ione piridinio. Ciò ci costringe quindi a dover ammettere la possibilità di formazione di ioni piridinio anche per piridina adsorbita su cloruro di alluminio solido.

In analogia con quanto comunemente accettato per la silice allumina, dobbiamo quindi supporre che anche nel caso del cloruro di alluminio esistano centri acidi protonici sulla superficie del solido, e che quindi, anche in questo caso, l'adsorbimento possa aver luogo secondo due meccanismi analoghi a quelli precedentemente descritti per la silice allumina, e cioè, in via del tutto generale, detto C il catalizzatore:



senza con ciò avanzare alcuna ipotesi sulla struttura del catalizzatore.

È noto che il cloruro di alluminio anidro commerciale non è un composto puro strettamente corrispondente alla sua formula chimica, ma contiene sempre, data la sua altissima igroscopicità, una certa quantità di umidità, come pure abbondanti tracce di acido cloridrico. La purificazione per sublimazione elimina certamente la gran parte di questi elementi estranei, ma, essendo sia l'acqua sia l'acido cloridrico gassosi alla temperatura di sublimazione, essi possono in parte rimanere nell'ambiente ed essere quindi di nuovo adsorbiti su centri acidi della parte sublimata e ricondensata. Si intravede da ciò la difficoltà di ottenere e conservare cloruro di alluminio puro corrispondente nella realtà alla sua formula chimica, e ciò può allora risultare un fatto da considerare nello studio dei fenomeni ove il cloruro di alluminio entra come catalizzatore.

È noto che in molte reazioni, come ad esempio le alchilazioni, la attività catalitica del cloruro di alluminio, viene esaltata o modificata dalla presenza di altre specie molecolari (promotori, attivatori, ecc.) come acido cloridrico, acetone, acetato di etile, alcool metilico, ecc. [15]. Nel caso dell'acido cloridrico il fatto viene interpretato supponendo la formazione di un complesso $(AlCl_3) \cdots H^+$. Questo complesso costituisce d'altra parte, come noto, solo una comoda ipotesi di lavoro, in quanto la sua esistenza non è stata mai sperimentalmente provata [15].

In precedenti Note [2] [4] [6] [7] abbiamo discusso gli spettri del clorofornio, cloruro di acetile, acetone nitrile e acetone adsorbiti su cloruro di allu-

minio. Osservammo in queste occasioni che ad esempio il caso di adsorbimento di cloruro di acetile si mostrava tale da giungere fino alla formazione di una specie ionica (ione acetilico), mentre l'adsorbimento di acetone e di acetonitrile aveva luogo per semplice interazione della superficie con il gruppo cromoforo della molecola. Pensiamo che il differente meccanismo di questi due tipi di adsorbimenti si possa riflettere pure sullo stato di reattività della risultante superficie catalitica.

Nostre esperienze ora in corso sembra stiano a dimostrare che, per adsorbimento di acqua sulla superficie del cloruro di alluminio si abbia formazione di ioni H_3O^+ . Ciò suggerirebbe che in queste condizioni di adsorbimento, l'acqua si troverebbe dissociata, ed una conferma del fatto potrebbe portare a una generalizzazione delle misure qui riferite e a formulare alcune analogie fra il comportamento della silice allumina e del cloruro di alluminio.

Su questo punto ritorneremo in una prossima Nota per discuterne sulla base di nuovi dati sperimentali.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interessamento prestato al presente lavoro ed i consigli di cui ci è stato prodigo. Ringraziamo pure il prof. Giovanni Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico G. Ciamician dell'Università di Bologna per averci gentilmente concesso l'uso di apparecchiature in dotazione a detto Istituto per una parte delle misure.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. H. HEMMETT, *Catalysis*, vol. 7, p. 1, Reinhold New York (1960).
- [2] G. B. BONINO, O. SALVETTI e G. FABBRI, «Ann. Chim.», 52, 828 (1962).
- [3] G. FABBRI e F. GESMUNDO, «Ann. Chim.», 52, 1327 (1962).
- [4] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, «Rend. Acc. Naz. Lincei», 35, 218 (1963).
- [5] G. B. BONINO e G. FABBRI, «Rend. Acc. Naz. Lincei», 35, 222 (1963).
- [6] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, «Rend. Acc. Naz. Lincei», 36, 178 (1964).
- [7] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, «Rend. Acc. Naz. Lincei», 36, 481 (1964).
- [8] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÈ, in corso di stampa sugli «Annali di Chimica».
- [9] J. K. WILMSHURST e H. J. BERNSTEIN, «Can. J. Chem.», 35, 1183 (1957).
- [10] D. COOK, «Can. J. Chem.», 39, 2009 (1961).
- [11] J. E. MAPES e R. P. EISCHENS, «J. Phys. Chem.», 58, 1050 (1954).
- [12] R. P. EISCHENS e W. A. PLISKIN, «Adv. Catalysis», 10, 27 (1958).
- [13] E. P. PARRY, «J. of Catalysis», 2, 371 (1963).
- [14] Y. TRAMBOUZE, L. DE MOURGUES e M. PARRY, «J. Chim. Phys.», 51, 723 (1954).
- [15] L. SCHMERLING, *The Chem. of Petroleum Hydrocarbons*, Reinhold, New York (1955).