
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

VINCENZO LORENZELLI

Spettri ultrarossi ($2 - 200\mu$) dell'acetone adsorbito su gel di silice

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.5, p. 697–699.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_5_697_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 (2-200 μ) dell'acetone adsorbito su gel di silice*^(*). Nota di VINCENZO LORENZELLI, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

Nel quadro del programma di ricerche in corso presso questo Centro Studi sulle interazioni di molecole organiche con superfici attive, abbiamo esaminato lo spettro di assorbimento del sistema acetone-gel di silice in tutta la regione ultrarossa, tra 2 μ e 200 μ . I metodi sperimentali utilizzati sono stati descritti in precedenti lavori [1].

TABELLA I.

OSCILLAZIONE	Acetone gassoso (MIRONE e CHIORBOLI) [2] (cm^{-1})	Acetone adsorbito sul gel di silice (questo lavoro) (cm^{-1})
ν (C=O)	1738	1703-1690
δ (CH ₃)	1433	1410
δ (CH ₃)	1357	1360
ν (C-C)	1218	non misurabile
ω (CH ₃)	1096	non misurabile
ω (CH ₃)	895	930
ν (C-C)	779	~ 780
δ (C=O)	530	~ 545

In Tabella I sono riportate le posizioni delle bande misurate nei nostri spettri dell'acetone adsorbito su gel di silice (Aerosil Degussa 2491) in pastiglia, precedentemente attivato a 500° C sotto vuoto di 10^{-5} torr per 4 ore. Dopo un contatto di alcune ore a temperatura ambiente del gas alla tensione di vapore saturo con la pastiglia attivata, si evacuava a 10^{-3} torr, prima di registrare gli spettri, per eliminare dalla cella l'acetone gassoso. Lo spettro di quest'ultimo [2] è pure riportato in Tabella a scopo di riferimento.

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

(**) Nella seduta dell'8 maggio 1965.

Come conseguenza dell'adsorbimento della molecola di acetone sul gel di silice, si osserva uno spostamento verso le basse frequenze della banda riferibile all'oscillazione di valenza C=O, accompagnato da uno sdoppiamento della banda stessa. Lo spostamento medio rispetto alla frequenza della vibrazione nell'acetone gassoso (circa 40 cm^{-1}) indica una perturbazione relativamente forte della struttura elettronica del carbonile, come conseguenza dell'interazione con la superficie del gel di silice.

L'apparizione, nello spettro ultrarosso del sistema, alle piccole lunghezze d'onda, di una banda larga ed intensa centrata a 3400 cm^{-1} , accompagnata da una forte riduzione dell'intensità della banda riferibile all'oscillazione di valenza dei gruppi O—H liberi superficiali (3750 cm^{-1}), indica che l'interazione in questione dovrebbe consistere nella formazione di un ponte d'idrogeno O—H...O con l'ossigeno carbonilico. Lo sdoppiamento della banda potrebbe però suggerire che su una parte delle molecole adsorbite agisca un effetto secondario.

Lo spostamento della banda O—H misurabile nei nostri spettri del gel di silice dopo adsorbimento di acetone (circa 350 cm^{-1}) concorda con i risultati ottenuti da A. N. Sidorov [3] (370 cm^{-1}).

Le altre frequenze di vibrazione dell'acetone adsorbito misurabili (un fortissimo assorbimento della silice copre la regione tra 950 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} circa) non subiscono spostamenti importanti. Noteremo solo il lieve aumento di frequenza della deformazione carbonilica nel piano, dovuto probabilmente all'effetto della massa legata all'atomo di ossigeno.

Le esperienze di desorbimento eseguite per controllare spettroscopicamente la reversibilità del fenomeno, hanno mostrato che l'acetone adsorbito viene eliminato solo parzialmente per riattivazione, anche prolungata, del campione a 500° C sotto vuoto secondario. Questa constatazione non si accorda con l'ordine di grandezza delle energie di legame (valutabile dall'abbassamento delle frequenze O—H e C=O in qualche chilocaloria per mole); legami di questo tipo non potrebbero infatti sussistere alle temperature e pressioni usate per la riattivazione.

Si potrebbe pensare che le molecole di acetone abbiano reagito chimicamente, almeno in parte, con i gruppi superficiali. Ma esperienze effettuate anche facendo avvenire l'adsorbimento a temperature più elevate di quella ambiente, in condizioni quindi che dovrebbero favorire un'eventuale reazione, non hanno mostrato alcuno spostamento delle bande dell'acetone, e particolarmente della vibrazione di valenza C=O (molto sensibile ad ogni modificazione dell'intorno molecolare) rispetto ai valori misurati dopo adsorbimento a temperatura ambiente. Si può dunque soltanto avanzare l'ipotesi che le molecole di acetone che restano nel campione dopo riattivazione siano tratteneute all'interno dei pori.

Le nostre esperienze hanno mostrato tuttavia che quando l'adsorbimento viene effettuato a temperatura superiore a quella ambiente, si nota un netto aumento della quantità di acetone adsorbito, valutabile dall'intensità delle bande. Questa constatazione può permettere di interpretare i risultati degli spettri da noi misurati per questo sistema nel lontano ultrarosso.

L'adsorbimento di acetone sul gel di silice a temperatura ambiente provoca l'apparizione di un'assorbimento di bassa frequenza che sembra centrato a frequenze di poco superiori al limite di utilizzabilità del nostro spettrometro, situato a circa 50 cm^{-1} . Alla luce dei risultati da noi ottenuti per altri sistemi [4], si può ritenere che si tratti della manifestazione spettroscopica diretta del legame di adsorbimento.

Quando si opera l'adsorbimento a temperature più elevate (circa 100°C), si verifica una forte diminuzione dell'intensità della banda in questione, mentre la trasmissione nella regione di più alta frequenza, tra 100 cm^{-1} e 200 cm^{-1} circa, supera quella del supporto attivato. Dato che gli spettri nel vicino ultrarosso assicurano la presenza di notevoli quantità di acetone adsorbito in queste condizioni sperimentali, non si può attribuire questo aumento generale di trasmissione all'assenza di adsorbato. È invece probabile che con l'acetone si verifichi un fenomeno analogo a quello da noi già messo in evidenza nell'adsorbimento di piridina su gel di silice [4], consistente nell'apertura dei ponti d'idrogeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ esistenti sulla superficie della silice anche dopo attivazione nelle condizioni da noi descritte, i quali assorbono nella regione in questione. La differenza tra i due casi starebbe soltanto nel fatto che la piridina, per le sue caratteristiche di forte donatore di elettroni, riesce ad esercitare questa azione anche a temperatura ambiente, mentre per l'acetone si rende necessaria una moderata elevazione di temperatura.

Si conferma così l'interesse della spettroscopia nel lontano ultrarosso per lo studio delle interazioni adsorbato-adsorbente: le informazioni che si ottengono con questa tecnica possono consentire infatti di rivelare fenomeni che sfuggono ad un'indagine limitata al vicino ultrarosso.

Ringrazio vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interesse dedicato alla presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. BONINO, V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, «Ann. Chim.», *54*, 1187 (1964); V. LORENZELLI e G. RANDI, «Rend. Accad. Lincei», in corso di stampa; V. LORENZELLI e G. B. BONINO, «Rend. Accad. Lincei», in corso di stampa.
- [2] P. MIRONE e P. CHIORBOLI, «Ann. Chim.», *50*, 1095 (1960); P. MIRONE, «Spectr. Acta», *20*, 1646 (1964).
- [3] A. N. SIDOROV, «Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.», *95*, 1235 (1954).
- [4] V. LORENZELLI e F. GESMUNDO, «Ann. Chim.», in corso di pubblicazione.

SUMMARY. — The adsorption of acetone on silica gel as been studied by infrared spectroscopy. The observed effects show that interaction is due to hydrogen bonding between carbonyl group and the surface hydroxyls. The approximate frequency of hydrogen bond stretching vibration as been measured, and the temperature effect on adsorption phenomenon observed.