
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIA
BERTOLUZZA MORELLI, CARLO CASTELLARI

**Spettri u.r. di cloruri degli acidi carbossilici adsorbiti
su cloruro di alluminio solido. Nota V.**

**Isomerizzazione del cloruro di ftalile simmetrico per
adsorbimento su AlCl_3**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.1-2, p. 72-79.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_1-2_72_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*

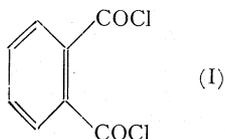
<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Spettri u.r. di cloruri degli acidi carbossilici adsorbiti su cloruro di alluminio solido.* — Nota V. *Isomerizzazione del cloruro di ftalile simmetrico per adsorbimento su AlCl_3* (*). Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIA BERTOLUZZA MORELLI e CARLO CASTELLARI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

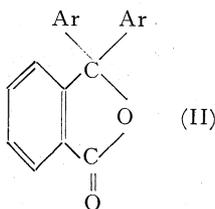
SUMMARY. — The adsorption of symmetrical o-phthalyl chloride on solid AlCl_3 catalyst has been spectroscopically examined. By the infrared spectra it has been deduced that symmetrical o-phthalyl chloride is converted into unsymmetrical form in the adsorbed state.

An electronic mechanism of the isomerization reaction is proposed on the basis of the spectroscopic results.

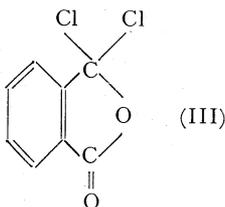
È noto dalla bibliografia [1] che il cloruro dell'acido ftalico, o cloruro di ftalile simmetrico, (I)



reagisce rapidamente con benzolo, in presenza di cloruro di alluminio, con formazione di difenil-ftalide (II)



e che il cloruro dell'acido si comporta, in queste condizioni, come il lattone corrispondente, cloruro di ftalile asimmetrico, (III)

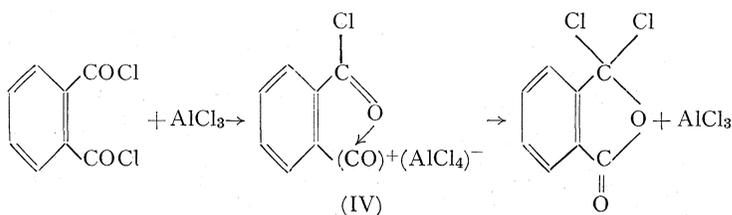


(*) Lavoro eseguito nel programma di ricerche del Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 21 giugno 1967.

Infatti il cloruro di ftalile simmetrico (I) si trasforma con buona resa (72 %), per riscaldamento con solo cloruro di alluminio, nell'isomero asimmetrico (III) [2].

Per quest'ultima reazione è stato suggerito il meccanismo seguente [3]



che prevede la formazione di un composto intermedio, ione « ossicarbonio », (IV) caratterizzato da un gruppo carbonilico ($-\overset{+}{C}\equiv O$) con un ordine di legame compreso fra 2 e 3.

A completamento di precedenti nostre ricerche sull'adsorbimento dei cloruri degli acidi saturi [4, 5, 6], insaturi [7, 8] e aromatici [8] su $AlCl_3$ e al fine di portare un contributo di natura spettroscopica al meccanismo della reazione di isomerizzazione sopra scritto, abbiamo esteso l'indagine ultrarossa all'adsorbimento del cloruro dell'acido ftalico sullo stesso catalizzatore.

PARTE SPERIMENTALE.

Il cloruro di ftalile simmetrico usato è un prodotto puro Kahlbaum e il suo spettro u.r. è stato registrato con uno spettrografo Leitz a doppio raggio con ottica in salgemma.

Dato l'alto punto di ebollizione del cloruro di ftalile simmetrico ($281^{\circ}C$), per fare adsorbire minime quantità dei suoi vapori su uno strato sublimato sotto vuoto di cloruro di alluminio anidro, è stata utilizzata una cella di misura all'interno della quale la sostanza era posta in un piccolo contenitore regolabile dall'esterno e mantenuto ad una temperatura superiore alla temperatura ambiente. In fig. 1 *a* viene riportato lo spettro u.r., fra 5 e $15\ \mu$, di un film liquido di cloruro di ftalile simmetrico a temperatura ambiente; in fig. 1 *b* si riporta lo spettro u.r. della stessa sostanza fatta adsorbire in minima quantità su uno strato sottile del catalizzatore; in fig. 1 *c* lo spettro u.r. del cloruro di ftalile asimmetrico solido ⁽¹⁾ (p.f. $89^{\circ}C$). Il cloruro di ftalile asimmetrico è stato da noi preparato secondo il metodo di E. Ott [9] e lo spettro u.r. da noi registrato è praticamente coincidente con l'unico spettro u.r. riscontrato in bibliografia [10], comprendente però soltanto la zona $2000-800\ cm^{-1}$.

(1) Lo spettro u.r. di figura 1 *c* si riferisce al cloruro di ftalile asimmetrico fatto cristallizzare direttamente su disco di salgemma da una soluzione satura in CCl_4 .

In fig. 2 vengono riportati sovrapposti gli spettri u.r. del cloruro di ftalile asimmetrico (fig. 2 *a*) e del cloruro di ftalile simmetrico adsorbito su AlCl_3 (fig. 2 *b*). La variazione di trasparenza fra 5 e 15 μ dello spettro u.r. della sostanza adsorbita (fig. 2 *b*) è dovuta all'assorbimento dello strato di AlCl_3 ,

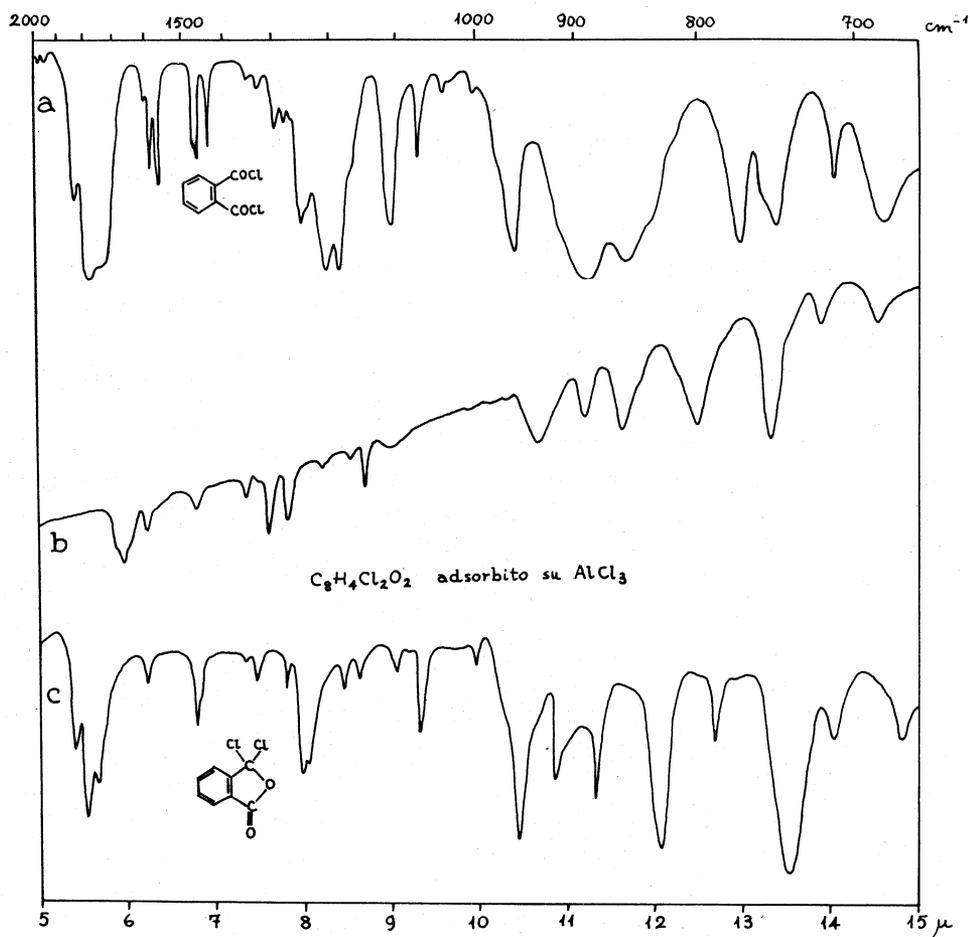


Fig. 1 - Spettri u.r. di: *a*) cloruro di ftalile simmetrico (film liquido); *b*) cloruro di ftalile simmetrico adsorbito in minima quantità di AlCl_3 ; *c*) cloruro di ftalile asimmetrico solido. (Il confronto fra le intensità delle bande degli spettri u.r. riportati in figura deve essere limitato al confronto delle intensità relative).

strato privo di bande nella regione spettrale considerata ad eccezione di un debole assorbimento a $\sim 10,2 \mu$.

Fra 4 e 5 μ , cioè nella zona spettrale caratteristica dell'assorbimento del legame carbonilico di ioni ossicarbonio ($\text{R}-\text{C}=\text{O}^+$), lo spettro u.r. della sostanza adsorbita non presenta alcuna banda attribuibile a tale specie ionica.

DISCUSSIONE

Dal confronto degli spettri u.r. di fig. 1 si può osservare che il cloruro dell'acido ftalico adsorbito (fig. 1 *b*) mostra una maggiore analogia, sia nel numero sia nelle intensità relative e nelle posizioni delle bande, con il cloruro di ftalile asimmetrico (fig. 1 *c*) rispetto al cloruro di ftalile simmetrico (fig. 1 *a*). Tale analogia è resa più evidente in fig. 2 dove si riportano sovrapposti gli spettri u.r. del cloruro di ftalile asimmetrico (fig. 2 *a*) e della sostanza adsorbita sul catalizzatore (fig. 2 *b*).

Poiché dei due spettri di fig. 2 uno si riferisce ad una specie molecolare libera e l'altro ad una specie molecolare adsorbita ci si deve aspettare una non perfetta coincidenza fra di essi: in particolare si devono manifestare delle più marcate modificazioni per le oscillazioni molecolari localizzabili prevalentemente su quei gruppi che risultano maggiormente perturbati dalla interazione col catalizzatore.

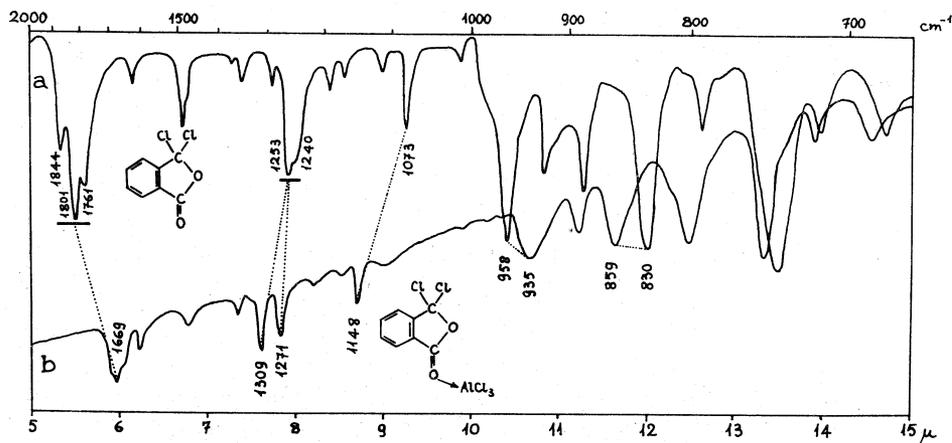
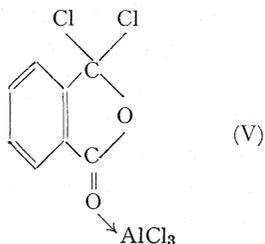


Fig. 2. - Spettri u.r. di: *a*) cloruro di ftalile asimmetrico solido; *b*) cloruro di ftalile simmetrico adsorbito in minima quantità su AlCl_3 .

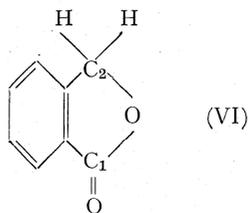
In effetti si osserva una soddisfacente coincidenza fra molte delle bande degli spettri di fig. 2; fanno eccezione alcuni assorbimenti che risultano più sensibilmente modificati in numero d'onda passando dalla specie libera a quella adsorbita e che sono indicati in fig. 2 con linee punteggiate.

Nello spettro u.r. del cloruro di ftalile asimmetrico (fig. 2 *a*) compare nell'intorno dei 1800 cm^{-1} una complessa « banda carbonilica » con tre componenti a 1844 , 1801 e 1761 cm^{-1} : tale banda sembra mantenere inalterata la propria struttura nello spettro u.r. della specie adsorbita (fig. 2 *b*), ma risulta sensibilmente spostata a più bassi numeri d'onda (1689 , 1669 e 1645 cm^{-1}). Lo spostamento in numeri d'onda del massimo principale dell'assorbimento carbonilico è di 132 cm^{-1} , cioè di un ordine di grandezza compatibile con l'adsorbimento, tramite l'ossigeno carbonilico, di un estere sul catalizzatore,

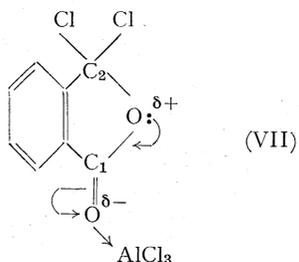
come abbiamo potuto recentemente osservare nel caso dell'estere metilico dell'acido cloroformico [11] ($\Delta\nu = 152 \text{ cm}^{-1}$) (2).



La struttura (V) è anche confermata dal comportamento di altre due bande di assorbimento che risultano localizzate a 1309 e 935 cm^{-1} nello spettro u.r. della specie adsorbita (fig. 2 *b*) e a $1253-1240$ e 958 cm^{-1} in quello del cloruro di ftalile asimmetrico (fig. 2 *a*): una di esse eleva la propria frequenza per adsorbimento mentre l'altra la diminuisce. In accordo con le considerazioni di V. Prey e Coll. [12] sugli spettri u.r. di $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ (ftalide VI) e di alcuni suoi derivati si può ragionevolmente attribuire la banda a più alta frequenza alla oscillazione del legame C_1-O (oscillazione antisimmetrica del gruppo $\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_2$) e quella a più bassa frequenza alla oscillazione del legame C_2-O (oscillazione simmetrica del gruppo $\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_2$).



Il comportamento spettroscopico delle suddette bande può essere interpretato sulla base di un aumento del contributo della struttura di risonanza (VII) nella specie adsorbita:



(2) Nel caso del cloruro di benzoile adsorbito si è riscontrata una diminuzione della frequenza carbonilica di 234 cm^{-1} [8]. Se il cloruro dell'acido ftalico fosse adsorbito sul catalizzatore sotto forma di cloruro di ftalile simmetrico, si dovrebbe osservare una diminuzione fra il massimo principale della banda carbonilica di fig. 1 *a* (1777 cm^{-1}) e di quella di fig. 1 *b* (1669 cm^{-1}) di un ordine di grandezza confrontabile: in realtà il valore è di molto inferiore (108 cm^{-1}) e tale comportamento avvalorava l'ipotesi dell'adsorbimento del cloruro dell'acido ftalico sotto forma di cloruro di ftalile asimmetrico.

tale aumento comporta un rafforzamento del legame C_1-O (e quindi un aumento della corrispondente frequenza di vibrazione) e un indebolimento del legame C_2-O (e quindi una diminuzione della corrispondente frequenza di oscillazione). Un analogo comportamento è stato da noi messo in evidenza nel caso del cloroformato di metile adsorbito su $AlCl_3$ [11] ed era stato anche dedotto dagli spettri u.r. dei composti di addizione fra esteri ed acidi di Lewis [13, 14, 15].

Più difficile è l'attribuzione della banda che cade a 1073 cm^{-1} nello spettro u.r. del cloruro di ftalile asimmetrico (fig. 2 *a*) e che tentativamente si potrebbe localizzare a 1148 cm^{-1} nello spettro u.r. della specie adsorbita (fig. 2 *b*).

Infine la banda che cade a 830 cm^{-1} nello spettro u.r. del cloruro di ftalile asimmetrico (fig. 2 *a*) - a 859 cm^{-1} in quello della specie adsorbita (fig. 2 *b*) - può essere ragionevolmente attribuita ad una oscillazione molecolare che coinvolge i legami $C-Cl$. Non si osserva infatti nello spettro u.r. della molecola di ftalide (VI) - in cui due atomi di idrogeno sostituiscono gli atomi di cloro - alcun assorbimento fra 1000 e 800 cm^{-1} [16]; inoltre la presenza di più di un atomo di cloro legato allo stesso atomo di carbonio potrebbe giustificare l'elevato valore della oscillazione [17, 18].

L'innalzamento della frequenza della oscillazione in esame nello spettro u.r. della specie adsorbita può essere attribuito al contributo della struttura di risonanza (VII), in quanto l'effetto elettronico della coniugazione dei legami π nel gruppo $-C_1O-O-C_2Cl_2-$ comporta anche un certo carattere « elettropositivo » al C_2 e quindi un rafforzamento dei legami C_2-Cl (3).

Le deduzioni spettroscopiche si accorderebbero quindi con l'ipotesi che il cloruro di ftalile simmetrico si adsorba sul catalizzatore sotto forma di cloruro di ftalile asimmetrico di struttura (V): deve quindi verificarsi, all'atto dell'adsorbimento, la isomerizzazione della molecola.

Il fatto che non compaia negli spettri u.r. della specie adsorbita la banda di assorbimento caratteristica degli ioni ossicarbonio (a $2200-2300\text{ cm}^{-1}$) lascierebbe supporre che tale reazione di isomerizzazione non proceda tramite la formazione di un composto intermedio (IV) - ione ossicarbonio - stabile. Ciò però non esclude a priori che la isomerizzazione segua il meccanismo proposto da G. Baddeley [3] e riportato all'inizio di questa nota: cioè che avvenga tramite un composto intermedio a struttura di ione ossicarbonio (IV) instabile e non evidenziabile spettroscopicamente.

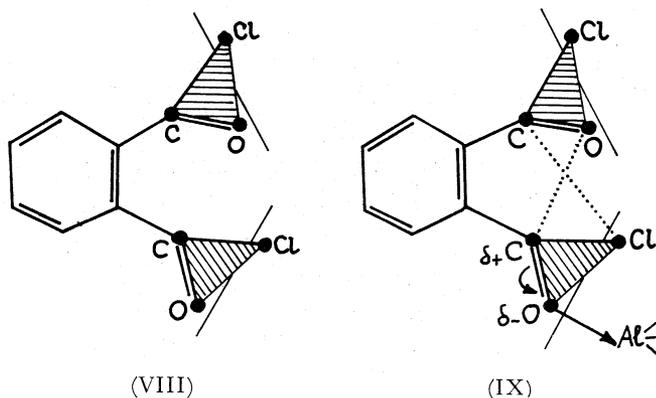
A questo proposito vorremmo però osservare che in base a nostre precedenti osservazioni spettroscopiche sulla formazione di ioni ossicarbonio da parte di cloruri degli acidi saturi [5, 6], α -cloro sostituiti [5, 6], insaturi [7, 8] e aromatici [8] adsorbiti su $AlCl_3$ non si dovrebbe prevedere la formazione di tali ioni da parte del cloruro di ftalile simmetrico; ciò in accordo anche

(3) Analogo comportamento è stato osservato anche per le frequenze delle oscillazioni di valenza del gruppo $-CH_3$ nei composti di addizione fra esteri $RCOOCH_3$ e acidi di Lewis [15].

con il caso del cloruro di benzoile [8] in cui è spettroscopicamente evidenziabile una sola specie adsorbita sul catalizzatore, in forma indissociata e legata tramite l'ossigeno carbonilico.

Una analoga specie adsorbita dovrebbe essere allora prospettabile anche nel caso del cloruro di ftalile simmetrico adsorbito, e tramite essa dovrebbe procedere la rapida isomerizzazione a cloruro di ftalile asimmetrico adsorbito.

A causa del forte impedimento sterico e di repulsione elettrostatica fra i gruppi $-\text{COCl}$, tenendo conto del fatto che la repulsione sterica fra due atomi di cloro è molto più grande di quella fra un atomo di cloro ed uno di ossigeno [19], la molecola di cloruro di ftalile simmetrico risulterà distorta dalla planarità secondo la probabile struttura (VIII). L'adsorbimento della molecola su centri superficiali elettron accettori del catalizzatore (atomi superficiali di alluminio) - in struttura (IX) si è raffigurato per semplicità il caso in cui interagisca un solo gruppo carbonilico col catalizzatore - comporta una perturbazione elettronica del gruppo interagente che si può trasmettere all'altro gruppo $-\text{COCl}$, come è schematizzato nella struttura, e che potrebbe essere la causa della rapida isomerizzazione della specie adsorbita nel senso di produrre la specie isomera (V), la sola spettroscopicamente evidenziabile.



La isomerizzazione della molecola adsorbita potrebbe essere ulteriormente favorita se nella struttura (IX) l'interazione col catalizzatore avvenisse tramite entrambi i gruppi carbonilici ed anche tramite il cloro che si trasferisce, con il risultato di una maggiore polarizzazione dei legami dei gruppi interagenti col catalizzatore.

Si ringrazia vivamente il prof. G. B. Bonino per il costante interessamento a questa ricerca e per le discussioni in merito.

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano e il prof. P. Favero per l'ospitalità concessa nell'Istituto Chimico Ciamician di Bologna per la esecuzione di una parte delle misure.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] C. A. THOMAS, *Anhydrous Aluminum Chloride in Organic Chemistry*, Reinhold, New York 1941.
- [2] E. OTT, «Ann», 392, 245 (1912).
- [3] G. BADDELEY, «Quart. Rev.», 8, 355 (1954).
- [4] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI e G. FARNÉ, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 36, 482 (1964).
- [5] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, idem, 41 (1966).
- [6] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, idem, 41, 79 (1966).
- [7] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. CASTELLARI, idem, 41, 446 (1966).
- [8] A. BERTOLUZZA, C. CASTELLARI e M. A. BERTOLUZZA MORELLI, idem, in c.s.
- [9] E. OTT, «Org. Syntheses», 11, 88 (1931).
- [10] F. SEEL e J. LANGER, «Chem. Ber.», 91, 2253 (1958).
- [11] A. BERTOLUZZA, C. CASTELLARI e M. A. BERTOLUZZA MORELLI, «Rend. Accad. Naz. Lincei», 41, 505 (1966).
- [12] V. PERY, B. KERRES e H. BERBALK, «Mon.», 91, 774 (1960).
- [13] A. N. TERENIN, V. N. FILIMONOV e D. S. BYSTROV, «Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Phys.», 22, 110 (1958); «Chem. Abstr.», 53, 860 (1959).
- [14] M. F. LAPPERT, «J. Chem. Soc.», 817 (1961).
- [15] A. M. DEMBITSKII e T. N. SUMAROKOVA, *Opt. and Spectroscopy*, 202 (1962).
- [16] THEILACKER e SCHMIDT, «Ann», 597, 102 (1955).
- [17] L. J. BELLAMY, *The infrared spectra of organic molecules*, Methuen, London 1959.
- [18] N. B. COLTHUP, L. H. DALY e S. E. WIBERLEY, *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*, Accad. Press, New York 1964.
- [19] S. MIZUSHIMA, Y. MORINO e T. SHIMANOUCI, «J. Phys. Chem.», 56, 324 (1952).