
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIOVANNI BATTISTA BONINO, VINCENZO LORENZELLI,
PAOLO NANNI

Adsorbimento e polimerizzazione di acetonitrile su cristalli di cloruro di zinco anidro

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.2, p. 152–158.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_2_152_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. — *Adsorbimento e polimerizzazione di acetonitrile su cristalli di cloruro di zinco anidro* (*). Nota di GIOVANNI BATTISTA BONINO, VINCENZO LORENZELLI e PAOLO NANNI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Infrared investigation of acetonitrile chemisorbed on zinc chloride crystals shows new bands corresponding to polyacetonitrile formed on the surface. The effect of chemisorption on the vibrational frequencies of free acetonitrile is discussed. A low frequency band (175 cm^{-1}) measured in the far infrared is attributed to $\text{Zn}\cdots\text{N}$ vibrations.

A seguito di precedenti ricerche [1] di questo Centro sull'adsorbimento di sostanze organiche (tra le quali l'acetonitrile ed il cloroacetonitrile [2]) su cristalli di cloruro di alluminio, riferiamo in questa Nota i risultati ottenuti nello studio degli spettri ultrarossi di vapore di acetonitrile adsorbito su cristalli di cloruro di zinco anidro.

Il cloruro di zinco cristallino [3] possiede tre modificazioni: in tutte lo zinco è circondato tetraedricamente da quattro atomi di cloro. Per quanto la natura dei siti attivi non sia ancora stata studiata si può almeno prevedere che gli atomi di zinco superficiali possano comportarsi come siti acidi di Lewis, accettori di elettroni.

Sul comportamento spettroscopico del cloruro di zinco allo stato complessato si possono trovare interessanti riferimenti nella letteratura [4], [5], [6].

PARTE SPERIMENTALE.

Per lo studio spettroscopico il cloruro di zinco anidro veniva depositato per evaporazione sotto vuoto su un supporto trasparente (lastrina di KJ per $\lambda < 30$ micron; lastrina di quarzo per il lontano ultrarosso).

Per la regione fino a 30 micron si è utilizzato uno spettrometro Perkin-Elmer mod. 521; al di là di questo limite uno spettrometro a reticolo sotto vuoto per l'ultrarosso lontano, costruito presso questo Centro, e particolarmente concepito per l'installazione della cella speciale per studi di adsorbimento già descritta [7].

La fig. 1 riporta lo spettro tra 2 e 100 micron del sistema cloruro di zinco-acetonitrile dopo 10 giorni di contatto della lastrina preparata come si è visto sopra con vapore di acetonitrile a temperatura ambiente ($P_{\text{CH}_3\text{CN}} = 30\text{ mm Hg}$).

(*) Lavoro eseguito presso il Centro Studi di Chimica Applicata del Consiglio Nazionale delle Ricerche (Genova) diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta dell'11 febbraio 1967.

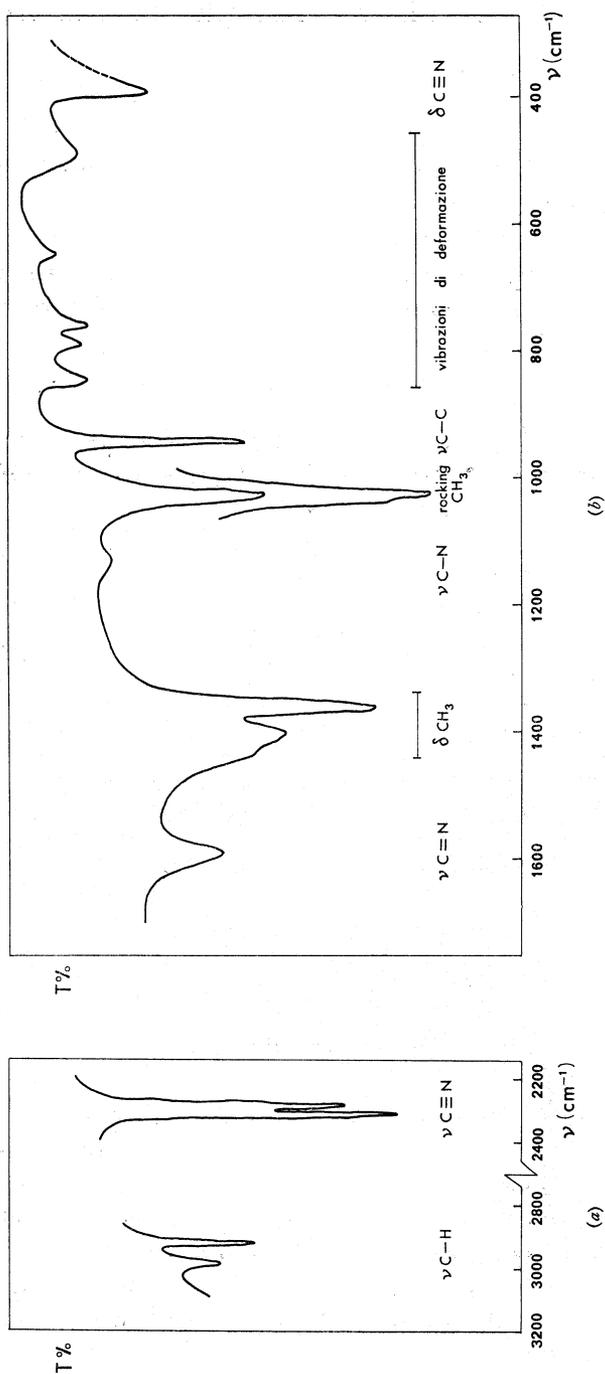


Fig. 1. - Spettro ultrarosso di acetonitrile adsorbito su cloruro di zinco anidro, dopo 10 giorni di contatto.
a) tra 3200 cm^{-1} e 2200 cm^{-1} ; *b)* tra 1700 cm^{-1} e 250 cm^{-1} .

Per impedire l'accesso di umidità durante il lungo periodo di contatto, dopo l'immissione dell'acetone nitrile, si è introdotto nella cella elio fino a pressione atmosferica.

DISCUSSIONE.

Nello spettro ultrarosso del sistema ZnCl_2 solido- CH_3CN (fig. 1), dopo eliminazione dell'acetone nitrile gassoso per pompaggio ($\sim 10^{-3}$ mm di Hg), si possono agevolmente identificare (ved. Tabella I) le bande caratteristiche delle vibrazioni fondamentali della molecola CH_3CN , le frequenze delle quali hanno subito modificazioni rispetto ai valori allo stato di vapore per effetto dell'interazione.

TABELLA I.

Frequenze (in cm^{-1}) dei massimi di assorbimento ultrarosso attribuibili a vibrazioni fondamentali dell'acetone nitrile allo stato gassoso e adsorbito su cloruro di zinco.

VIBRAZIONE	VAPORE	ADSORBITO
ν_1 valenza C—H simm	2954	2940
ν_2 valenza $\text{C}\equiv\text{N}$	2270	2310 2286
ν_3 deformaz. CH_3 simm.	1385	1352
ν_4 valenza C—C	919	940
ν_5 valenza C—H antisimm.	3006	3000
ν_6 deformaz. CH_3 antisimm.	1440	1405
ν_7 rocking CH_3	1045	1023
ν_8 deformaz. $\text{C}\equiv\text{N}$	382	395

Si osserva immediatamente che le vibrazioni di valenza e di deformazione $\text{C}\equiv\text{N}$ aumentano di frequenza. La vibrazione di valenza è nettamente sdoppiata con due componenti a 2310 cm^{-1} e 2286 cm^{-1} ; l'origine dello sdoppiamento non interessa particolarmente la presente ricerca. Esso potrebbe attribuirsi a risonanza di Fermi della vibrazione fondamentale ν_2 ($\text{C}\equiv\text{N}$) con la vibrazione di combinazione $\nu_3 + \nu_4$, in accordo con quanto osservato da Evans e Lo [4], ma il fatto che il rapporto d'intensità delle due componenti sembra dipendere dalle condizioni di adsorbimento, non permette di escludere un'origine « esterna » dello sdoppiamento. In particolare sussiste la possibilità che su ogni centro acido possano legarsi due molecole di acetone nitrile, analogamente a quanto osservato in un precedente lavoro di questo Centro [8] per l'ammoniaca chemiadsorbita su cloruro di zinco anidro. In tal caso le vibra-

zioni delle due molecole potrebbero accoppiarsi e dare origine alla separazione osservata.

L'aumento della frequenza di vibrazione di valenza $C\equiv N$ è già stato segnalato in letteratura, come caratteristico di interazioni tra gli elettroni solitari dell'atomo di azoto ed acidi di Lewis: esso è stato osservato da altri Autori sia su complessi solidi ben definiti formati dall'acetonitrile con vari accettori [9], sia su soluzioni acquose di acetonitrile e cloruro di zinco [4], sia, da G. B. Bonino e coll., sull'acetonitrile in fase adsorbita su solidi [2]. Un fattore che può dare un contributo a questo aumento di frequenza è l'accoppiamento cinematico dei legami $C\equiv N$ e $N-Zn$ durante l'eccitazione della vibrazione normale di valenza CN , che è stato preso in considerazione da T. L. Brown e M. Kubota [11] per un'analisi approssimata del complesso $SnCl_4$ -acetonitrile. Ma recenti lavori di vari Autori [4], [10], [13], hanno portato alla conclusione che tale fattore è secondario rispetto all'aumento della costante di forza K_{CN} indotto dalla complessazione.

Per spiegare l'aumento della costante di forza del legame $C\equiv N$ sono stati proposti due principali meccanismi: la modificazione dello stato di ibridizzazione dell'atomo di azoto per effetto della complessazione [2], [9], [12] e l'effetto di repulsione elettronica [13]. Un recente lavoro di orbitali molecolari di K. F. Purcell e R. S. Drago [10] ha portato argomenti in favore del primo di questi meccanismi.

Le modificazioni di frequenza delle altre vibrazioni fondamentali dell'acetonitrile adsorbito su cloruro di zinco rispetto allo stato gassoso sono collegate alla formazione del legame $N \cdots Zn$, come mostrano i calcoli di Evans e Lo [4]. Facciamo notare soltanto che le bande a 1405 cm^{-1} e 1023 cm^{-1} dell'acetonitrile adsorbito, corrispondenti rispettivamente alla vibrazione di deformazione antisimmetrica $C-H$ e alla vibrazione « rocking » del gruppo metilico, entrambe doppiamente degeneri nella molecola libera, mostrano un'evidente complessità nell'acetonitrile adsorbito. Tale complessità può essere dovuta a differenti cause tra le quali non è possibile operare una scelta in base ai dati disponibili. Citiamo soltanto la possibile scomparsa della degenerazione per la molecola adsorbita, eventuali accoppiamenti tra vibrazioni di più molecole legate sullo stesso centro attivo, o apparizione delle vibrazioni corrispondenti nel polimero di cui si discuterà nel seguito di questa Nota. Per la banda a 1405 cm^{-1} si può pensare anche ad una risonanza di Fermi con la vibrazione di combinazione $\nu_7 + \nu_8$.

Il risultato interessante, agli effetti della nostra ricerca, tendente a determinare la natura dei siti attivi sulla superficie del cloruro di zinco cristallino consiste tuttavia nel fatto che le modificazioni dello spettro dell'acetonitrile adsorbito corrispondono a quelle prevedibili nel caso di una interazione con siti acidi di Lewis [2], [9]. Di tale natura possono quindi supporre i siti attivi superficiali del composto in esame, presumibilmente atomi di zinco carenti di elettroni.

Il confronto tra i nostri risultati (Tabella I) e quelli ottenuti presso questo Centro da A. Bertoluzza, G. B. Bonino e G. Fabbri [2] per l'acetonitrile

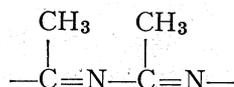
adsorbito su cloruro di alluminio, indica che « l'acidità » superficiale del cloruro di alluminio ($\Delta\nu_{\text{CN}} = 40 \text{ cm}^{-1}$) è superiore a quella del cloruro di zinco ($\Delta\nu_{\text{CN}} = 28 \text{ cm}^{-1}$) (si è considerata la frequenza media del doppietto (2298 cm^{-1})).

TABELLA II.

Massimi di assorbimento nello spettro ultrarosso di acetonitrile adsorbito su cloruro di zinco non attribuibili a vibrazioni proprie della molecola CH_3CN .

FREQUENZA (in cm^{-1})	ATTRIBUZIONI
1590	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1130	$\nu(\text{C}-\text{N})$
845	vibrazioni di deformazione
790	
762	
650	
495	
175	$\nu(\text{Zn}\cdots\text{N})$

Ma gli spettri ultrarossi mostrano anche che soltanto sulla superficie del cloruro di zinco l'acetonitrile può reagire, già a temperatura ambiente, dando origine a prodotti di polimerizzazione. Nello spettro ultrarosso dell'acetonitrile adsorbito su cloruro di zinco anidro compaiono in effetti (fig. 1), soltanto dopo lunghi tempi di contatto, bande di assorbimento non attribuibili a vibrazioni proprie della molecola CH_3CN : abbiamo raccolto in Tabella II le frequenze di tali bande. La banda a 1590 cm^{-1} cade nella zona delle vibrazioni caratteristiche dei doppi legami, per cui si può ritenere che il cloruro di zinco renda possibile la polimerizzazione dell'acetonitrile a poliacetonitrile a catena lineare o ciclica, dalla formula schematica:



Anche gli altri assorbimenti supplementari dello spettro si interpretano sulla base di questa ipotesi. La banda di media intensità a 1130 cm^{-1} si attribuisce alla vibrazione $\text{C}-\text{N}$ [14]. Le vibrazioni di valenza e di deformazione $\text{C}-\text{H}$ cadono probabilmente a frequenze sensibilmente vicine a quelle dell'acetonitrile adsorbito, ciò che giustifica la mancata apparizione di nuove bande corrispondenti negli spettri. Questo è confermato, almeno per le deformazioni,

da uno spettro del poli-acetonitrile lineare riportato in letteratura [15], che presenta due bande a 1409 cm^{-1} e 1352 cm^{-1} , a frequenze praticamente identiche a quelle dell'acetonitrile adsorbito (1405 cm^{-1} e 1352 cm^{-1}). La banda C=N riportata a 1582 cm^{-1} si accorda con il valore da noi misurato (1590 cm^{-1}), tenendo conto delle condizioni di perturbazione del polimero sulla superficie del cloruro di zinco, che possono contribuire ad alterarne lo spettro caratteristico.

Uno spettro sensibilmente analogo in questa regione è stato ottenuto anche da S. Okamura e K. Hayasahi [16] per il polimero ottenuto per irradiazione di CH_3CN con raggi γ .

In Tabella II si attribuiscono le bande tra 850 cm^{-1} e 450 cm^{-1} a vibrazioni di deformazione del prodotto di polimerizzazione, per quanto non si possa escludere che nella banda di più alta frequenza si debba identificare la vibrazione di valenza C—CH₃, probabilmente «mescolata» con altri modi di vibrazione.

L'insieme dello spettro supplementare osservato concorda quindi con l'ipotesi di una polimerizzazione dell'acetonitrile sul cloruro di zinco anidro, anche se non permette di distinguere se il polimero sia lineare o ciclico.

La polimerizzazione di nitrili è stata ottenuta sistematicamente da V. A. Kargin e coll. [15] riscaldando i complessi solidi formati dai nitrili con alogenuri di metalli coordinativamente insaturi. Si può ritenere, in base ai risultati ultrarossi da noi ottenuti per l'acetonitrile adsorbito, che anche sulla superficie del cloruro di zinco si verifichi una complessazione orientante che costituisce il primo stadio della reazione di polimerizzazione. L'energia di attivazione necessaria alla formazione del polimero è di 22 Kcal/mole [17], nel caso del complesso solido acetonitrile - cloruro di zinco, e di 36 Kcal/mole per il complesso analogo con cloruro di alluminio. Anche se la situazione superficiale può essere differente, i valori sensibilmente diversi delle energie di attivazione possono giustificare perché per ora solo su cloruro di zinco si è potuta osservare spettroscopicamente la formazione del polimero. Sono però in corso più approfondite indagini su AlCl_3 .

Una conferma dell'esistenza nel nostro sistema di legami $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{Zn}$ è fornita dal valore relativamente elevato della sola frequenza di vibrazione che abbiamo potuto misurare nel lontano ultrarosso (175 cm^{-1}). Notiamo che si tratta di una frequenza limite, ottenuta in condizioni di vuoto relativamente spinto (10^{-3} mm Hg): in presenza di gas infatti il massimo di assorbimento si sposta gradualmente fino a circa 163 cm^{-1} , probabilmente per il contributo di siti accettori di minore energia, o per effetto di molecole adsorbite in strati successivi al primo. La frequenza più elevata da noi misurata si accorda perfettamente con i risultati sperimentali di Evans e Lo [4] (174 cm^{-1}) ottenuti sul complesso solido $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{ZnCl}_2$, dai quali si può calcolare per il legame $\text{N} \cdots \text{Zn}$, usando l'approssimazione di Urey-Bradley, una costante di forza di $4,9 \cdot 10^4$ dine/cm.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO, G. FABBRI e V. LORENZELLI, « J. Chem. Phys. », **63**, 395 (1966).
- [2] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e G. FABBRI, « Rend. Accad. Lincei », **35**, 222 (1963); A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO, « Rend. Accad. Lincei », **39**, 232 (1965).
- [3] B. BREHLER, « Z. für Kristall. », **115**, 373 (1961).
- [4] J. C. EVANS e G. Y. S. LO, « Spectr. Acta », **21**, 1033 (1965).
- [5] Z. KECKI e T. GULIK-KRZYWICKI, « Roczniki Chem. », **38**, 277 (1964).
- [6] I. V. ISAKOV e Z. V. ZVONKOVA, « Dokl. Akad. Nauk SSSR », **145**, 801 (1962).
- [7] V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ric. Sci. », (1966).
- [8] F. GESMUNDO e P. NANNI, « Rend. Accad. Lincei », **41**, (1966).
- [9] a) A. TERENCE, B. FILIMONOV e D. BISTROV, « Z. Elektrochem. », **62**, 182 (1958); b) H. J. COERVER e C. CURRAN, « J. Amer. Chem. Soc. », **80**, 3522 (1958); c) W. GERAR, M. F. LAPPERT, H. PYSZORA e J. W. WALLIS, « J. Chem. Soc. », 2182 (1960); d) V. N. FILIMONOV e D. S. BYSTROV, « Optics and Spectroscopy », **12**, 31 (1962); e) E. AUGDAHL e P. KLAEBOE, « Spectr. Acta », **19**, 1665 (1963).
- [10] K. F. PURCELL e R. S. DRAGO, « J. Amer. Chem. Soc. », **88**, 919 (1966).
- [11] T. L. BROWN e M. KUBOTA, « J. Amer. Chem. Soc. », **83**, 4176 (1961).
- [12] H. B. BRUNE e W. ZEIL, « Z. Naturforschung », **16 a**, 1251 (1961).
- [13] I. R. BEATTIE e T. GILSON, « J. Chem. Soc. », 2293 (1964).
- [14] H. A. SZIMANSKY, *Infrared Band Handbook*, Plenum Press, New York (1963), pp. 479 sgg.
- [15] V. A. KARGIN, V. KABANOV, V. P. ZUBOV e A. B. SESIN, « Dokl. Akad. Nauk SSSR », **139**, 605 (1961).
- [16] S. OKAMURA e K. HAYASAH, « Jap. Assn. for Radiation Res. on Polymers », **37**, (1963); « C.A. », **59**, 6541 a (1963).
- [17] E. OIKAWA e S. KAMBARA, « Polymer Lett. », **2**, 649 (1964).