
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

FRANCESCO GESMUNDO, PAOLO NANNI, VINCENZO
LORENZELLI

Idratazione di acetonitrile chemiadsorbito su cristalli di cloruro di zinco

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.2, p. 218–222.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_2_218_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. — *Idratazione di acetonitrile chemiadsorbito su cristalli di cloruro di zinco* (*). Nota di FRANCESCO GESMUNDO, PAOLO NANNI e VINCENZO LORENZELLI, presentata(**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The hydration of acetonitrile adsorbed on zinc chloride has been studied by infrared spectroscopy. The results show that the process is gradual and the final product in our conditions is a tautomeric form of acetamide.

In un precedente lavoro di questo Centro [1] si è messa in evidenza spettroscopicamente la polimerizzazione dell'acetonitrile chemiadsorbito su cristalli di cloruro di zinco anidro. Nel corso di tali esperienze si è notato che la presenza di tracce di vapor d'acqua modifica l'andamento del processo conducendo ad un prodotto caratterizzato da uno spettro ultrarosso diverso da quello del polimero ottenibile in assenza assoluta di acqua. Abbiamo pertanto studiato successivamente il sistema acetonitrile adsorbito-vapor d'acqua per chiarire la natura della reazione avvenuta.

PARTE SPERIMENTALE.

La tecnica utilizzata per lo studio spettroscopico nell'ultrarosso del sistema adsorbito-adsorbente è stata descritta in un precedente lavoro [2]. Il cloruro di zinco anidro è stato depositato per evaporazione sotto vuoto su un supporto trasparente e messo a contatto successivamente con i vapori dei reagenti (acetonitrile e poi acqua).

Lo spettrometro utilizzato era un Perkin-Elmer mod. 521.

DISCUSSIONE.

La reazione dei nitrili con acqua viene condotta in un ambiente acido e in adatte condizioni porta alla formazione delle ammidi corrispondenti. L'azione catalitica dell'acido viene generalmente attribuita alla fissazione del protone sull'atomo di azoto del nitrile, con la creazione di una carica positiva sull'atomo di carbonio sul quale si fissa il radicale acido.

La formazione di un legame di adsorbimento $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{Zn}$ sul cloruro di zinco è da questo punto di vista equivalente all'attacco protonico. Abbiamo pertanto interpretato la reazione osservata sulla superficie di ZnCl_2 in base allo stesso meccanismo.

(*) 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.

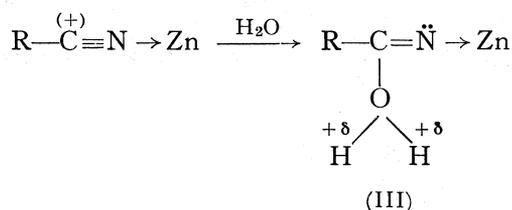
Per quanto riguarda l'interazione fra l'acetonitrile e il cloruro di zinco si rimanda alla Nota precedente [1].

Le ammidi possono esistere teoricamente in due forme tautomere: chetonica (I) ed enolica (II):



L'insieme degli spettri ultrarossi di varie ammidi mostra però che la forma chetonica è quella realmente esistente nei composti isolati in condizioni normali [3].

Per quanto riguarda la reazione da noi studiata, si può ritenere che essa avvenga con la formazione iniziale di un intermedio:



dal quale per successiva trasposizione degli atomi di idrogeno si può passare alla forma enolica (II) e quindi alla chetonica (I). Tale trasformazione, che richiede il passaggio di un protone sull'atomo di azoto, può realizzarsi o direttamente o mediante l'intervento di una ulteriore molecola d'acqua che trasporti il protone.

In fig. 1 sono riportati gli spettri ultrarossi del sistema studiato in diverse condizioni sperimentali, e, per confronto, lo spettro dell'acetonitrile adsorbito (curva 1). Si nota una sensibile modificazione dello spettro con il progredire del tempo di contatto, che indica l'esistenza di reazioni successive conformemente allo schema proposto.

Per controllare se lo stadio finale corrisponde alla forma chetonica (I) dell'ammide, abbiamo preparato il complesso $\text{ZnCl}_2-\text{CH}_3\text{CONH}_2$ per precipitazione da soluzione eterea di ZnCl_2 mediante aggiunta di acetammide e ne abbiamo misurato lo spettro ultrarosso. Tale spettro si è rivelato identico a quello ottenibile per l'acetammide adsorbita su ZnCl_2 anidro mediante sublimazione su un deposito di ZnCl_2 sotto vuoto, e corrisponde a quello dell'acetammide libera, con la frequenza della vibrazione di valenza $\nu(\text{C}=\text{O})$ verso 1650 cm^{-1} , spostata rispetto al valore della molecola libera ($\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$), per effetto della complessazione.

Il confronto dello spettro dell'acetammide adsorbita su ZnCl_2 con la curva 5 di fig. 1 mostra evidenti differenze le quali escludono che la sostanza formata per idratazione dell'acetonitrile adsorbito su ZnCl_2 sia acetammide in forma chetonica (I). Dobbiamo quindi ritenere che nelle condizioni sperimentali utilizzate la trasposizione degli atomi di idrogeno dell'intermedio (III) avvenga limitatamente a un solo protone con formazione del composto (II).

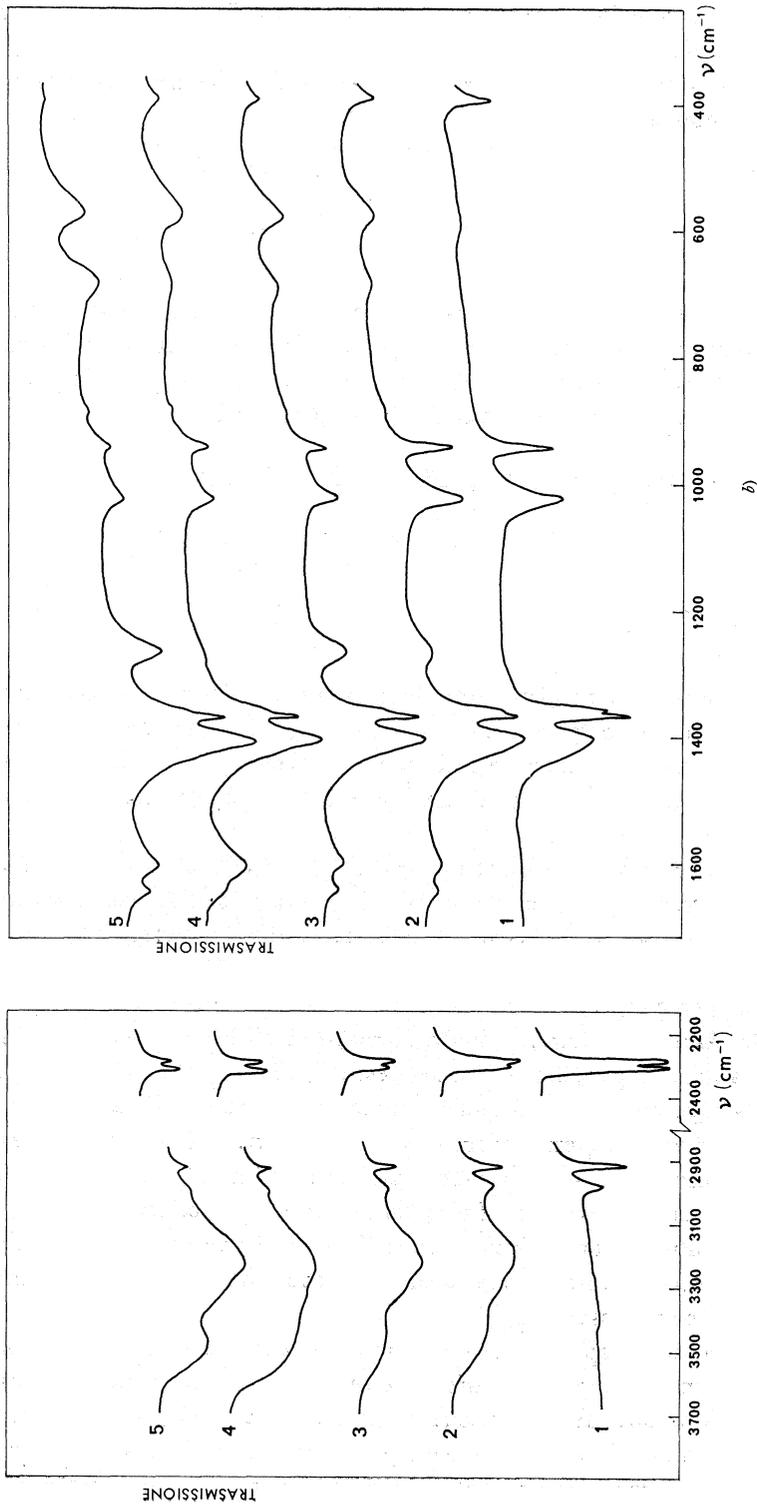


Fig. 1. - Spettri ultrarossi di acetonitrile adsorbito su cloruro di zinco anidro.

- 1) Acetonitrile anidro adsorbito.
- 2) Campione precedente dopo contatto di 24 ore con vapor d'acqua ($p = 10 \text{ mm Hg}$).
- 3) Campione precedente riscaldato per 30' a 100°C sotto vuoto.
- 4) Campione precedente dopo 24 ore di contatto con vapor d'acqua ($p = 10 \text{ mm Hg}$) ed in presenza di questo.
- 5) Campione precedente riscaldato per 30' a 100°C sotto vuoto.

Le curve sono state sovrapposte per facilitare il confronto: a) tra 3700 cm^{-1} e 2200 cm^{-1} ; b) tra 1600 cm^{-1} e 300 cm^{-1} .

L'evoluzione osservata negli spettri in funzione del tempo di reazione si deve quindi attribuire alla trasformazione dell'intermedio (III) nella struttura enolica (II). Infatti se l'acqua mantenesse la sua individualità, la regione dello spettro dove cadono le vibrazioni di valenza O—H non mostrerebbe assorbimenti così complessi. In effetti, gli spettri da 2 a 5 di fig. 1 sono stati ottenuti dopo tempi di contatto di uno o più giorni, con riscaldamento del sistema a 100°C. All'atto dell'invio di vapor d'acqua sull'acetonitrile adsorbito, si ottiene in questa regione uno spettro che mostra un'unica banda larga ed intensa centrata a 3300 cm^{-1} : tale banda corrisponde alle vibrazioni di valenza OH di molecole d'acqua fissate sull'acetonitrile, ed è centrata ad una frequenza che differisce sensibilmente da quella misurata per le molecole d'acqua fissate direttamente sui siti acidi del catalizzatore (3550 cm^{-1}).

Con il tempo, lo spettro evolve con progressiva diminuzione di intensità della banda a 3300 cm^{-1} e comparsa di due nuove bande a 3480 cm^{-1} e 3230 cm^{-1} , che possono attribuirsi rispettivamente a vibrazioni di valenza O—H ed N—H della struttura enolica (II). L'evoluzione si può seguire bene dallo spettro 2 allo spettro 5 in fig. 1; si deve osservare che lo spettro 4 è stato eseguito dopo nuova aggiunta ed in presenza di vapor d'acqua, e mostra un netto aumento di assorbimento tra 3300 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} che può essere dovuto ad acqua che ha mantenuto la sua individualità e ad altre ragioni che verranno descritte in seguito.

Le bande a 1645 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} si attribuiscono in questo quadro alla vibrazione di valenza C=N e ad una vibrazione di deformazione del gruppo NH. Da notare che quest'ultima banda cade nella stessa regione della vibrazione di deformazione della molecola H₂O: essa risulta infatti nettamente incrementata nella curva 4 di fig. 1, registrata, come si è detto sopra, in presenza di vapor d'acqua.

Una banda caratteristica della nuova specie molecolare formatasi deve trovarsi anche intorno a 1400 cm^{-1} . Nei nostri spettri infatti la banda a 1405 cm^{-1} , corrispondente ad una deformazione del gruppo metilico dell'acetonitrile, aumenta progressivamente di intensità dalla curva 2 alla 5 rispetto alla banda a 1367 cm^{-1} di intensità costante perché dovuta ad impurezze contenute nella lastrina di KJ usata come supporto. È agevole l'attribuzione dell'assorbimento così messo in evidenza alla corrispondente vibrazione del gruppo metilico dell'acetammide, sebbene in questa regione debba cadere anche la vibrazione di valenza ν (C—O) [4].

La presenza di una banda relativamente intensa a 1265 cm^{-1} costituisce una conferma dell'esistenza della forma enolica (II) nel sistema studiato. Tale banda è infatti assente nel complesso ZnCl₂—CH₃CONH₂ e nell'acetammide adsorbita su cloruro di zinco, e cade nella regione corrispondente alla vibrazione di deformazione δ (O—H). Inoltre, a conferma della sua attribuzione ad un gruppo che può interagire con l'acqua, sta la constatazione sperimentale della sua scomparsa dallo spettro (curva 4, fig. 1) quando si introduce nel sistema nuovo vapor d'acqua che può legarsi sull'ossidrilico per legame a idrogeno.

Si può qui precisare che questa può essere una ragione aggiuntiva a quella già prima citata per spiegare il sensibile spostamento verso le più basse frequenze dell'assorbimento a 3480 cm^{-1} attribuito ai gruppi OH ossidrilici, quando si aggiunge vapor d'acqua al sistema.

Restano da notare tre altre nuove bande a 880 cm^{-1} , 685 cm^{-1} e 575 cm^{-1} , attribuibili a vibrazioni di deformazione dello scheletro, per quanto non si possa escludere che nella banda di più alta frequenza si possa identificare la vibrazione di valenza C—CH₃ probabilmente «mescolata» con altri modi di vibrazione.

Per quanto riguarda le vibrazioni dell'acetonitrile adsorbito, esse sono già state discusse in un precedente lavoro [1]. Facciamo notare soltanto che la loro intensità diminuisce regolarmente dallo spettro 2 allo spettro 5 di fig. 1, in accordo con la progressiva idratazione dell'acetonitrile ad acetammide. Anche in queste esperienze, come già in quelle discusse nel lavoro precedente, il doppietto attribuito alla vibrazione di valenza $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ mostra un rapporto di intensità delle componenti variabile con le condizioni di adsorbimento, senza che sia stato possibile mettere in evidenza un comportamento regolare in funzione delle variabili in gioco.

L'insieme di questi risultati sembra quindi indicare che anche gli acidi di Lewis possono permettere l'idratazione dei nitrili ad ammidi. Nelle condizioni sperimentali utilizzate, con riscaldamento del sistema fino a 100°C (tale temperatura non può essere superata sensibilmente per non provocare la fusione del cloruro di zinco o la liberazione dell'acetonitrile adsorbito), non sembra possibile però la trasposizione del secondo idrogeno dell'acqua con ottenimento dell'ammide in forma chetonica. Abbiamo però potuto ottenere tale forma per prolungata ebollizione a ricadere di acetonitrile in presenza di cloruro di zinco e di vapor d'acqua atmosferico. Da questo sistema dopo vari giorni, si può isolare una sostanza solida il cui spettro ultravioletto è identico a quello dell'ammide adsorbita su ZnCl_2 , e che può pertanto identificarsi come complesso formato dal cloruro di zinco con l'acetammide in forma chetonica (I) originata per idratazione dell'acetonitrile.

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

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. B. BONINO, V. LORENZELLI e P. NANNI, « Rend. Accad. Lincei », 42, (1967).
- [2] G. B. BONINO, V. LORENZELLI, G. RANDI e F. GESMUNDO, « Ann. Chim. », 54, 1187 (1964).
- [3] L. J. BELLAMY, *The infrared spectra of complex molecules*, J. Wiley, N. Y. 1954, pp. 175.
- [4] L. J. BELLAMY, Op. cit., p. 140.