
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIOVANNI MORAGLIO, PAOLO FERRUTI

Preparazione e proprietà elettriche di una polibase di Schiff aromatica ossidrilata e di suoi complessi metallici

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 57 (1974), n.6, p. 668–671.
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1974_8_57_6_668_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/>

Scienza dei materiali. — *Preparazione e proprietà elettriche di una polibase di Schiff aromatica ossidrilata e di suoi complessi metallici (*)*.

Nota di GIOVANNI MORAGLIO e PAOLO FERRUTI, presentata (**) dal Socio A. QUILICO.

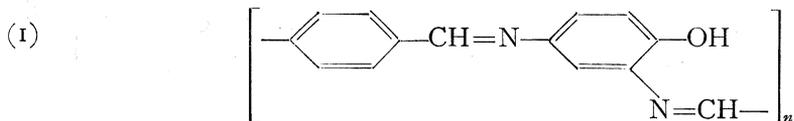
SUMMARY. — A poly-Schiff base consisting of an alternating double bonds chain, having side groups capable of forming complex salts, has been synthesized.

Electrical conductivity measurements at room temperature at different times were performed on the original polymer and on its complex salts with Ni^{++} , Cu^{++} , Co^{++} , Cr^{+++} .

It appears that complex salts have an electrical conductivity that is lower by one or two order of magnitude than that of the original polymer. Furthermore the electrical conductivity of both polymer and complex salts decreases with time possibly owing to oxidation phenomena.

Sono note dalla letteratura le proprietà di semiconduttori elettrici di numerosi polimeri a struttura lineare, derivanti da condensazione di diammine con dialdeidi [1]. Per essi si può notare come la conducibilità elettrica sembri esaltata qualora le catene polimeriche presentino sistemi di doppi legami alternati, i quali sono più facilmente realizzabili mediante l'impiego di unità monomeriche di natura aromatica. In questo caso però risulta per lo più difficile, probabilmente a causa delle loro caratteristiche di bassa solubilità, ottenere polimeri con pesi molecolari elevati (v. per esempio [2]), il che può comportare frequenti interruzioni nella successione dei doppi legami coniugati, con possibile diminuzione della conducibilità del sistema macroscopico costituito dal polimero stesso. Si può pensare quindi che la conducibilità elettrica in polimeri di questo tipo possa migliorare qualora si riesca a stabilire una continuità elettronica tra le catene, per esempio mediante la formazione di complessi di ioni di metalli polivalenti, coordinati ad opportuni gruppi funzionali appartenenti a catene diverse [3].

Noi riportiamo in questa Nota la sintesi e i risultati ottenuti sulle caratteristiche di conducibilità elettrica della polibase di Schiff derivante dalla policondensazione di 2,4-diamminofenolo con aldeide tereftalica, avente la struttura:



e dei sali complessi ottenuti con ioni Ni^{++} , Cu^{++} , Co^{++} e Cr^{+++} .

(*) Questo lavoro è stato eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(**) Nella seduta del 14 dicembre 1974.

Il polimero I veniva preparato per policondensazione di una miscela equimolare di aldeide tereftalica e del dicloridrato del 2,4-diamminofenolo, in presenza di una quantità di trietilammina sufficiente a neutralizzare l'acido cloridrico.

Si operava in soluzione di N,N-dimetilformammide e benzolo 1:1 in volume, ed in corrente di argon alla temperatura di 140° circa.

L'acqua formata dalla reazione veniva allontanata in continuo per distillazione azeotropica con benzene, smiscelata dal benzene che tornava nel reattore, e misurata in un cilindro graduato. Dopo circa 24 ore l'acqua separata raggiungeva il valore teorico. Dopo eliminazione del benzene, precipitazione e lavaggio con metanolo sino ad assenza di ioni cloro nel prodotto, sempre in atmosfera inerte, il polimero veniva separato ed essiccato. La resa era del 96%. Il prodotto si presentava come polvere rosso-bruna insolubile nei comuni solventi organici, e parzialmente solubile in H₂SO₄ conc. L'analisi per (C₁₄H₁₀N₂O)_n dava una percentuale di azoto pari al 12,02 % contro un teorico del 12,61 %.

Le reazioni di complessazione venivano effettuate a 70° sospendendo il polimero in soluzioni sature degli acetati dei rispettivi metalli in N,N-dimetilformammide. Gli ioni metallici erano presenti in eccesso del 300 % rispetto al teorico.

Dopo circa 24 ore i prodotti venivano filtrati e lavati con metanolo leggermente acidificato con acido acetico fino ad assenza degli ioni del metanolo di lavaggio.

Tutte le operazioni erano effettuate in atmosfera di argon.

TABELLA I

Analisi dei complessi metallici della polibase di Schiff.

Complesso con	Metallo %	
	Teorico calcolato	Trovato sperimentalmente
Cu ⁺⁺	12,56	12,37
Ni ⁺⁺	11,71	4,75
Co ⁺⁺	11,75	6,29
Cr ⁺⁺⁺	7,27	2,08

I dati analitici sono riportati in Tabella I. Da questi si può rilevare come solo nel caso del Cu⁺⁺ si sia avuta una reazione pressoché completa. Negli altri casi la sostituzione è stata solo parziale, anche se abbondantemente sufficiente allo scopo che ci siamo prefissi, che è quello di creare collegamenti tra le catene polimeriche.

Facciamo rilevare per inciso che la specificità del polimero I verso il Cu^{++} , qualunque sia la sua natura, potrebbe essere un dato importante per lo studio di eventuali tecniche di separazione o almeno di arricchimento di questo ione.

Le polveri del polimero I e dei suoi sali complessi, venivano compresse in dischetti cilindrici di diametro 1,7 cm e spessori compresi tra 0,1 e 0,2 cm con pressioni di circa $1 \cdot 10^4 \text{ Kg/cm}^2$.

Dopo misure delle loro dimensioni mediante micrometro, i dischetti erano sottoposti a misura di conducibilità elettrica mediante metodo voltampereometrico in opportuna apparecchiatura elettricamente schermata, con elettrometro della « Keithley Instruments ». Le misure venivano effettuate in aria essiccata con CaCl_2 .

La Tabella II riporta i dati di conducibilità elettrica a temperatura ambiente del polimero I e dei suoi complessi.

TABELLA II

Conducibilità elettrica del polimero con la struttura I e dei suoi complessi con ioni metallici (σ in $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ alla temperatura ambiente) a vari tempi dell'operazione di pastigliatura.

	Dopo 10 min.	Dopo 12 ore	Dopo 24 ore	Dopo 5 giorni
Polimero originale	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$
Polimero complessato con Cu^{++} . .	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$
Polimero complessato con Ni^{++} . .	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^{-13}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$
Polimero complessato con Cr^{+++} . .	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	—	$\sim 10^{-15}$
Polimero complessato con Co^{++} . .	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$

Da questa si vede che, almeno in via qualitativa:

- la conducibilità elettrica del polimero puro è dell'ordine di grandezza della conducibilità di polimeri a struttura analoga noti dalla letteratura [4];
- la conducibilità dei complessi con ioni di metalli di transizione è più bassa di uno o più ordini di grandezza rispetto a quella del polimero puro;
- sia la conducibilità del polimero tal quale che quella dei complessi diminuisce fortemente nel tempo.

Il comportamento di cui al punto b) può trovare spiegazione considerando il fatto che l'ione del metallo, pur potendo costituire un ponte tra catene diverse, può diminuire la mobilità elettronica a causa dell'attrazione che l'ione metallico stesso esercita sugli elettroni. Questo modo di vedere sarebbe anche confermato dalla più bassa conducibilità del complesso con l'ione trivalente Cr^{+++} rispetto a quella dei complessi con gli altri ioni bivalenti: se questa è la giusta

interpretazione, risulterebbe opportuno l'impiego di ioni a grande diametro ionico, bassa carica, o addirittura la formazione di complessi con metalli a valenza zero.

Da un punto di vista più quantitativo, risulta ovvio che l'azione dei singoli ioni sarebbe studiabile solo su sali complessi contenenti la stessa percentuale in moli degli ioni.

L'effetto di cui al punto c) può essere interpretato sulla base della ossidazione del polimero, eventualmente catalizzata dalla presenza degli ioni metallici, con conseguente interruzione della coniugazione.

CONCLUSIONI

È stata sintetizzata una polibase di Schiff che ha le caratteristiche di essere formata da una catena di doppi legami alternati, e di possedere gruppi adatti alla formazione di sali complessi.

Sono state eseguite misure di conducibilità elettrica a temperatura ambiente a vari tempi del polimero originale e dei complessi con ioni Ni^{++} , Cu^{++} , Co^{++} e Cr^{+++} .

Da queste si può vedere che i complessi mostrano conducibilità elettriche di uno o due ordini di grandezza inferiori a quella del polimero originale e che, presumibilmente a causa di fenomeni ossidativi, la conducibilità sia del polimero puro che dei complessi diminuisce col tempo.

Gli Autori desiderano ringraziare l'ing. G. Lanzi che ha messo a punto l'apparecchiatura di misura ed eseguito le determinazioni di conducibilità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. E. KATON (1968) - *Organic Semiconducting Polymers*. M. Dekker, Cap. III, p. 87 e segg.
- [2] E. DYER e C. C. ANDERSON (1967) - « J. Polymer Sci. », A-1, 5, 1659.
- [3] G. MANECKE, W. E. WILLE e G. KOSSMEHL (1972) - « Makromol. Chemie », 160, 111.
- [4] G. MANECKE e W. E. WILLE (1970) - « Makromol. Chemie », 133, 61.