
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ROLANDO BARBUCCI, VINCENZO BARONE, PAOLO
FERRUTI

**Basicità e capacità complessanti di poli
(ammidoammine) e loro modelli non
macromolecolari in soluzione acquosa**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 64 (1978), n.5, p. 481–484.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1978_8_64_5_481_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/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica. — *Basicità e capacità complessanti di poli (ammido-ammine) e loro modelli non macromolecolari in soluzione acquosa.*

Nota di ROLANDO BARBUCCI (*), VINCENZO BARONE (*) e PAOLO FERRUTI (**), presentata (**) dal Corrisp. L. SACCONI.

SUMMARY. — A study on the basicity and complexing ability of some poly(amido-amines) and their low-molecular weight analogues has been performed in aqueous solution. "Real" basicity constants have been determined for the polymers. This unusual behaviour has been attributed to their particular structure. The basicity constants of the polymers are always slightly lower than those of the corresponding models. The complexing ability of both macromolecules and models towards Cu(II) and Ni(II) ions in aqueous solution depends upon both the number of vicinal tertiary amino groups and the flexibility of the structure.

INTRODUZIONE

È noto che di regola non è possibile definire le costanti di basicità di ammine polimeriche [1]. Per tali ammine è stato introdotto il concetto di K_{app} , costante di basicità apparente che varia con α , grado di dissociazione. Gli ioni H^+ tendono infatti ad essere respinti dal policatione in misura tanto maggiore quanto più alta è la sua densità di carica. Considerazioni analoghe valgono anche per la determinazione delle costanti di stabilità di complessi fra ioni metallici e polimeri.

Noi abbiamo sintetizzato polimeri a struttura poli(ammido-amminica) che presentano vari gruppi basici, in particolare gruppi amminici e ammidici. Questi polimeri, di peso molecolare medio (\bar{M}_n) di circa 15.000, hanno struttura regolare e sono solubili in acqua. È quindi possibile studiarne la basicità e le capacità complessanti. Per chiarire l'influenza della macromoleolarità sia sulla basicità che sulle capacità complessanti, di ogni polimero studiato è stato sintetizzato un modello non macromolecolare, la cui struttura è perfettamente corrispondente a quella dell'unità ripetitiva del polimero stesso.

PARTE SPERIMENTALE

I polimeri I, II, e IV sono stati sintetizzati come precedentemente descritto [2]. La sintesi del polimero III e dei modelli (V-VIII) è stata recentemente descritta [3].

(*) Sezione di Chimica Industriale ed Inorganica, Istituto Chimico dell'Università di Napoli, Napoli, Via Mezzocannone 4.

(**) Nella seduta del 13 maggio 1978.

TABELLA I

Struttura delle poli (ammido-ammine) e dei loro modelli non macromolecolari.

I	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} - \right]_x$
II	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} - \right]_x$
III	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} - \right]_x$
IV	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N} - \right]_x$
V	$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{O}$
VI	$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{O}$
VII	$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{O}$
VIII	$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{O}$

Le misure potenziometriche sono state eseguite a 25 °C in 0,1 M NaCl con un metodo già descritto [4]. Per il calcolo delle costanti è stato adoperato un calcolatore UNIVAC 1100 ed il programma Miniquad 76 [5].

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le costanti di basicità di tutti i composti studiati sono riportate nella Tabella II. I valori ottenuti si riferiscono alla protonazione degli atomi di azoto terziari e non dell'azoto ammidico, che avviene a valori di pH più bassi di quelli da noi investigati.

TABELLA II

Basicità e capacità complessanti delle poli (ammido-ammine) e dei loro modelli non macromolecolari in soluzione acquosa (0,1 M NaCl) a 25 °C.

Composto (L)	log K ₁	log K ₂	log K ₃	CuL	NiL
I	7,79	—	—	No	No
II	8,09	4,54	—	Si	Si
III	8,08	6,94	1,89	Si	Si
IV	7,01	2,98	—	No	No
V	8,066	—	—	No	No
VI	8,249	4,80	—	Si	Si
VII	8,25	7,44	2,56	Si	Si
VIII	7,12	3,28	—	No (*)	No

(*) Isolato un composto di formula CuL(NO₃)₂, operando in soluzione alcolica.

È interessante osservare che, contrariamente alla regola più generale, nel caso delle poli (ammido-ammine) I-IV, le costanti di basicità sono reali e non apparenti. I gruppi amminici di ogni singola unità ripetitiva, infatti, sono isolati rispetto a quelli delle unità adiacenti da parte di strutture cicliche a carattere di diacil-piperazina. Ne consegue che in questo caso nel determinare le costanti di basicità è possibile riferirsi alle unità ripetitive come se queste non fossero tra loro collegate in catene macromolecolari. Ciò è confortato dal fatto che i risultati ottenuti con i modelli non macromolecolari V-VIII sono molto simili, benchè in questi ultimi la basicità sia lievemente superiore. Le costanti di protonazione sia dei modelli sia dei polimeri sono d'altra parte abbastanza vicine a quelle riportate in letteratura per mono-;

di- e tri-ammine N-metil e -etil sostituite [6]. È interessante ricordare che studi paralleli di ^{13}C n.m.r. hanno mostrato che sia i modelli sia i polimeri presentano lo stesso andamento, in funzione del pH, dei "chemical shifts" degli atomi di carbonio in posizione α , β , e γ rispetto ai gruppi amminici [3, 7].

Si è investigata anche la capacità complessante nei confronti degli ioni Cu^{2+} e Ni^{2+} sia delle poli (ammido-ammine) I-IV, sia dei loro modelli non macromolecolari. Il polimero I ed il suo corrispondente modello V non danno luogo a formazione di complessi, con questi due ioni, in soluzione acquosa. Si ottiene invece la precipitazione degli idrossidi corrispondenti. Lo stesso risultato si ottiene con il polimero IV ed il corrispondente modello VIII. Il polimero II ed il corrispondente modello VI formano complessi con ambedue gli ioni metallici: le costanti di stabilità del polimero sono rispettivamente 9,0 (CuL) e 5,7 (NiL); le costanti di stabilità del modello sono invece 9,3 (CuL) e 6,1 (NiL). È interessante osservare che nel caso dello ione Cu^{2+} , la stabilità del complesso con il polimero è minore di quella con il corrispondente modello, lo stesso avviene con lo ione Ni^{2+} . Risultati analoghi sono stati ottenuti nel caso del polimero III e del corrispondente modello VII. I risultati sono riassunti in Tabella II.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. MORAWETZ (1965) - «Macromolecules in solution», Vol. XXI di «High Polymers», Wiley, Interscience, pub. N.Y.
- [2] F. DANUSSO e P. FERRUTI (1970) - «Polymer», *II*, 88.
- [3] R. BARBUCCI, P. FERRUTI, C. IMPROTA, M. DELFINI, A. L. SEGRE e F. CONTI (1978) - «Polymer», in corso di stampa.
- [4] P. PAOLETTI, R. BARBUCCI, A. VACCA e A. DEI (1971) - «J. Chem. Soc. (A)», 310.
- [5] A. SABATINI, A. VACCA e P. GANS (1974) - «Talanta», *21*, 53.
- [6] R.M. SMITH e A. E. MARTELL (1975) - «Critical Stability Constants», Vol. 2, Texas A. and M. University, Plenum Press, N.Y. and London.
- [7] F. CONTI, M. DELFINI, A. L. SEGRE, R. BARBUCCI, C. IMPROTA e P. FERRUTI (1978) - Comunicazione presentata all'«European N.M.R. Conference» (1978), Sassari, Maggio 8-13.