

М.І. Солод, Н.Є. Мітіна, С.В. Хом'як*, О.С. Заїченко

Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра органічної хімії

*кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВИХ ОЛІГОПЕРОКСИДНИХ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ D- ЕЛЕМЕНТІВ ДРУГОЇ ГРУПИ

© Солод М.І., Мітіна Н.Є., Хом'як С.В., Заїченко О.С., 2008

Синтезовано та досліджено розчинність, колоїдно-хімічні властивості та віскозиметрію нових олігопероксидних металокомплексів Цинку, Кадмію та Ртуті з лігандом на основі гетерофункціональних кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну. Виявлено вплив природи катіону металу на вигляд ізотерм поверхневого натягу та адсорбцію молекул, отриманих металокомплексів на поверхні, та залежність властивостей одержаних зразків олігомерних хелатів від співвідношення кополімер: сіль d-металу другої групи при синтезі сполук. Ці властивості дають змогу говорити про можливість застосування ряду полімерних металокомплексів металів другої групи як низькотемпературні ініціатори в процесах емульсійної полімеризації.

The novel zinc, cadmium and mercury metal bonded complexes with ligand on the basis of heterofunctional copolymers of 2-tert. butyl peroxy-2-methyl-5 hexeene-3-ine have been synthesized. There was research elaborated into solubility, colloid-chemical properties and physiological activity of these olygoperoxide metal bonded complexes obtained. During the investigations the impact of the metal cations' nature on type of surface tension isotherms and on adsorption of the metal complexes' molecules on the surface have been shown up. Furthermore the dependence of properties of oligomeric chelats' samples obtained on ratio copolymer: the salt of d-metal of the 2nd group at the time of the synthesis has been also thoroughly investigated. The characteristics previously mentioned allow to affirm that the raw of polymeric metal bonded complexes of the metals of the 2nd group can be applied as low-temperature initiators in the processes of emulsion.

Постановка проблеми та її актуальність. Актуальною проблемою сучасної полімерної хімії є пошук систем, які були б здатні до ефективного ініціювання емульсійної радикальної полімеризації в широкому інтервалі температур (бажані доволі низькі температури) за механізмом одноелектронного переносу, виступаючи одночасно емульгаторами чи стабілізаторами емульсій. Ефективним вирішенням цієї проблеми є застосування як ініціаторів металокомплексів на основі полімерів, що мають поверхневу активність та містять ланки, утворені пероксидними мономерами. Це дає змогу не лише стабілізувати емульсію та започаткувати процес полімеризації за низької температури, знизивши енергію активації, але й свідомо впливати на перебіг елементарних стадій процесу, макро- і мікроструктуру, молекулярно- масовий розподіл полімерів і кополімерів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В [1–4] було досліджено процеси гомо- та кополімеризації, ініційованої металокомплексами Купруму, Кобальту та деяких інших металів з лігандом на основі гетерофункціональних кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну, визначено кінетичні та термодинамічні параметри процесу полімеризації за цього виду ініціювання, показано його високу ефективність та вплив на структуру одержуваних полімерів.

Мета роботи – синтез та дослідження властивостей водорозчинних функціональних поверхнево-активних олігопероксидних металокомплексів металів II групи, які були б здатні виступати як низькотемпературні емульгатори-ініціатори в процесах водоемульсійної полімеризації.

Проведення синтезу та аналізу металокомплексів. Для синтезу олігопероксидних металокомплексів (ОМК) обрано сополімер складу вінілацетат (ВА)- 2-*трет*-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ін (ВЕР)-малеїновий ангідрид (МАНГ) [1:1:1], що має значну поверхневу активність. Полімер та сіль металу розчиняли в метанолі та змішували протягом 15 хв, після чого утворений стійкий металокомплекс висаджувався та відмивався водою. Синтез проводили із різним масовим співвідношенням сіль металу : макроліганд з одержанням металокомплексів із різним вмістом йонів металів.

Досліджували розчинення одержаних сполук у дистильованій воді, 2,5 % аміачному розчині, метанолі, етилметилкетоні та диметилформаміді. Виявлено, що усі синтезовані сполуки не розчиняються у дистильованій воді, що підтверджує те, що вони не є звичайними солями, утвореними внаслідок взаємодії гідролізованих ланок малеїнової кислоти із іонами металів; усі одержані сполуки розчиняються у 2,5 % лужноаміачному розчині. Цікаво, що розчинність отриманих комплексів у метанолі та ацетоні зменшується за збільшення концентрації солі металу при синтезі ОКМ (кількісного співвідношення сіль : макроліганд). Можна припустити, що це пов'язано із зміною структури ОКМ при досягненні визначеної граничної концентрації солі металу під час синтезу.

Входження металу до складу одержаних ОКМ якісно підтверджували методами УФ та ІЧ-спектроскопії, а також елементного аналізу. Дослідження спектра поглинання в УФ-області довжин хвиль вихідного олігопероксиду та хелатів з метою якісного виявлення входження катіонів металів до складу ОКМ проводили в області 220–300 нм. Результати УФ-спектроскопії (рис. 1) дають можливість стверджувати про наявність йонів металів в складі синтезованих сполук.

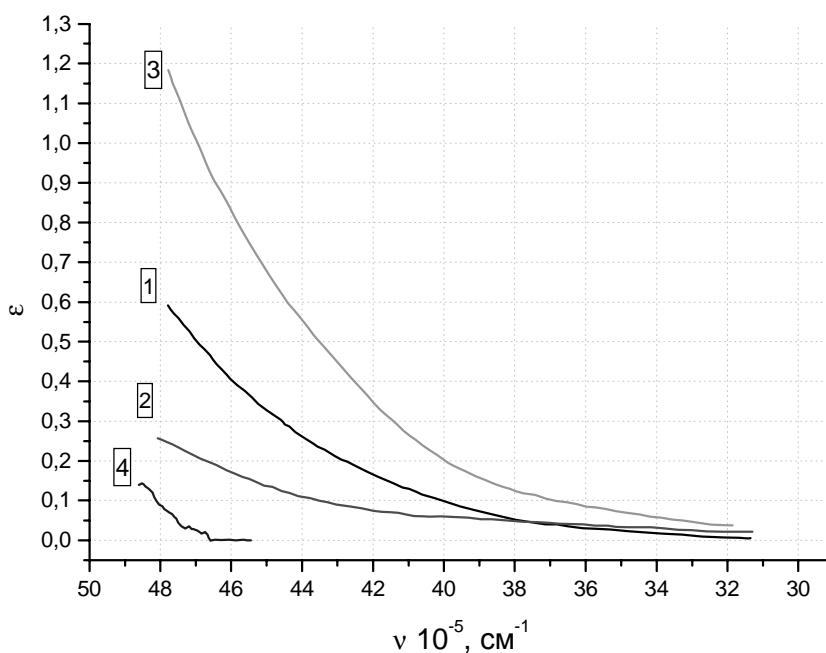


Рис. 1. УФ-спектроскопія зразків вихідного олігопероксиду, солі Цинку та хелату Цинку:

- 1 – розчин кополімеру ВА-ВЕР-МАНГ в етанолі/етанол;
- 2 – р-н $ZnCl_2$ в етанолі/етанол; 3 – розчин хелату ВА-ВЕР-МАНГ- $ZnCl_2$ [1:3] в етанолі/етанол; 4 – розчин хелату ВА-ВЕР-МАНГ- $ZnCl_2$ [1:3] в етанолі/р-н кополімеру ВА-ВЕР-МАНГ в етанолі; концентрації розчинів 0,2763 мг/мл

Піки поглинання вільних йонів металів другої групи, а також йонів, зв'язаних із олігомерним носієм у металокомплексі, знаходяться за межею видимого та ближнього УФ-діапазону, однак помітно, що плече піку для металокомплексів знаходиться набагато вище і йде стрімкіше вгору, ніж для солей металів чи самого олігопероксидного ліганду, отже, введення металу у полімерну матрицю викликає істотне зміщення піків поглинання хелатів металів порівняно із їх солями та

самим ГФО у бік видимої області. Ще помітніше входження йонів металу до складу металокомплексу спостерігається на спектрі хелату Ртуті {1:5 мас. співвідн.} (рис. 2).

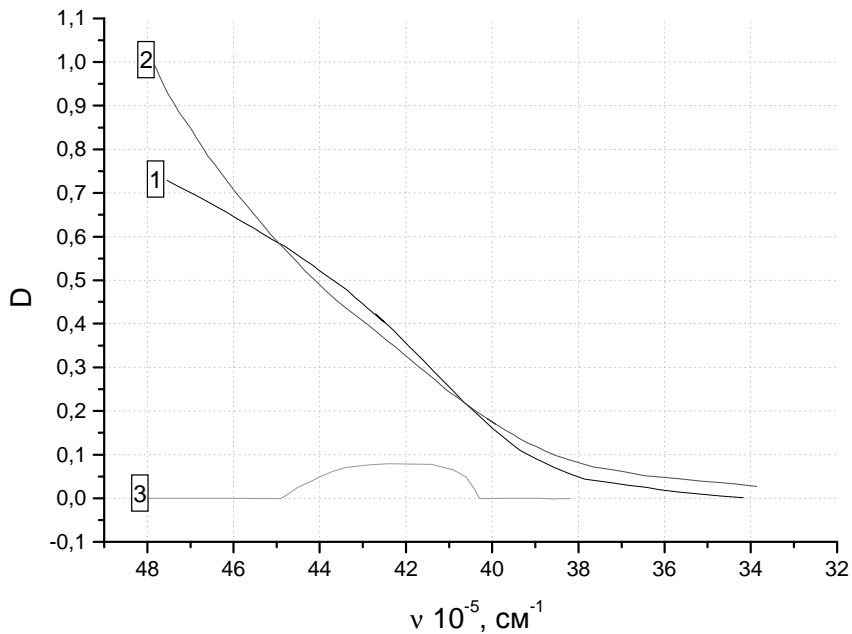


Рис. 2. УФ-спектроскопія зразків вихідного олігопероксида та хелату Ртуті:
 1 – розчин хелату ВА-ВЕП-МАНГ_Нг(NO₃)₂ [1:5] в етанолі/ етанол;
 2 – розчин кополімеру ВА-ВЕП-МАНГ в етанолі/ етанол; 3 – розчин хелату
 ВА-ВЕП-МАНГ_Нг(NO₃)₂ [1:5] в етанолі/р-н кополімеру ВА-ВЕП-МАНГ
 в етанолі; концентрації розчинів 0,2758 мг/мл

Аналізуючи результати ІЧ-спектроскопії (рис. 3), також неважко помітити, що для зразків хелатів металів відбувається істотне “роздвоєння” піку поглинання карбонілів малеїнових фрагментів порівняно із спектром вихідного кополімерного ліганду (за хвильового числа приблизно 1724 см⁻¹). Це можна пояснити наявністю у комплексах двох типів карбонілів малеїнових ланок: відповідно вільних карбонілів та карбонілів, з якими координаційно пов’язані йони металів.

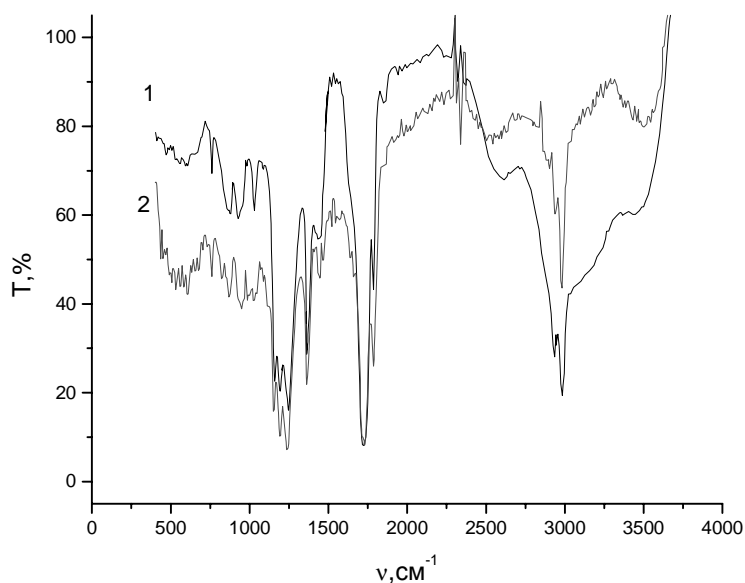


Рис. 3. ІЧ-спектроскопія зразків вихідного олігопероксида та хелату Ртуті:
 1 – чистий кополімер ВА-ВЕП-МАНГ; 2 – хелат ВА-ВЕП-МАНГ_Нг(NO₃)₂ [1:3]

Відомо, що емульгуюча здатність речовин залежить від їх здатності до міцелоутворення у розчинах та поверхневої активності. Тому для оцінки та передбачення впливу отриманих нами олігопероксидних металокомплексів на процес водоемulsійної полімеризації необхідним є проведення аналізу колоїдно-хімічних властивостей. Дослідження колоїдно-хімічних характеристик (поверхневого натягу) ОМК та вихідного полімерного ліганду у водно-аміачних розчинах з метою виявлення здатності металокомплексів до емульгування та стабілізації емульсії проводили методом вимірювання максимального тиску в бульбашці (метод Ребіндера).

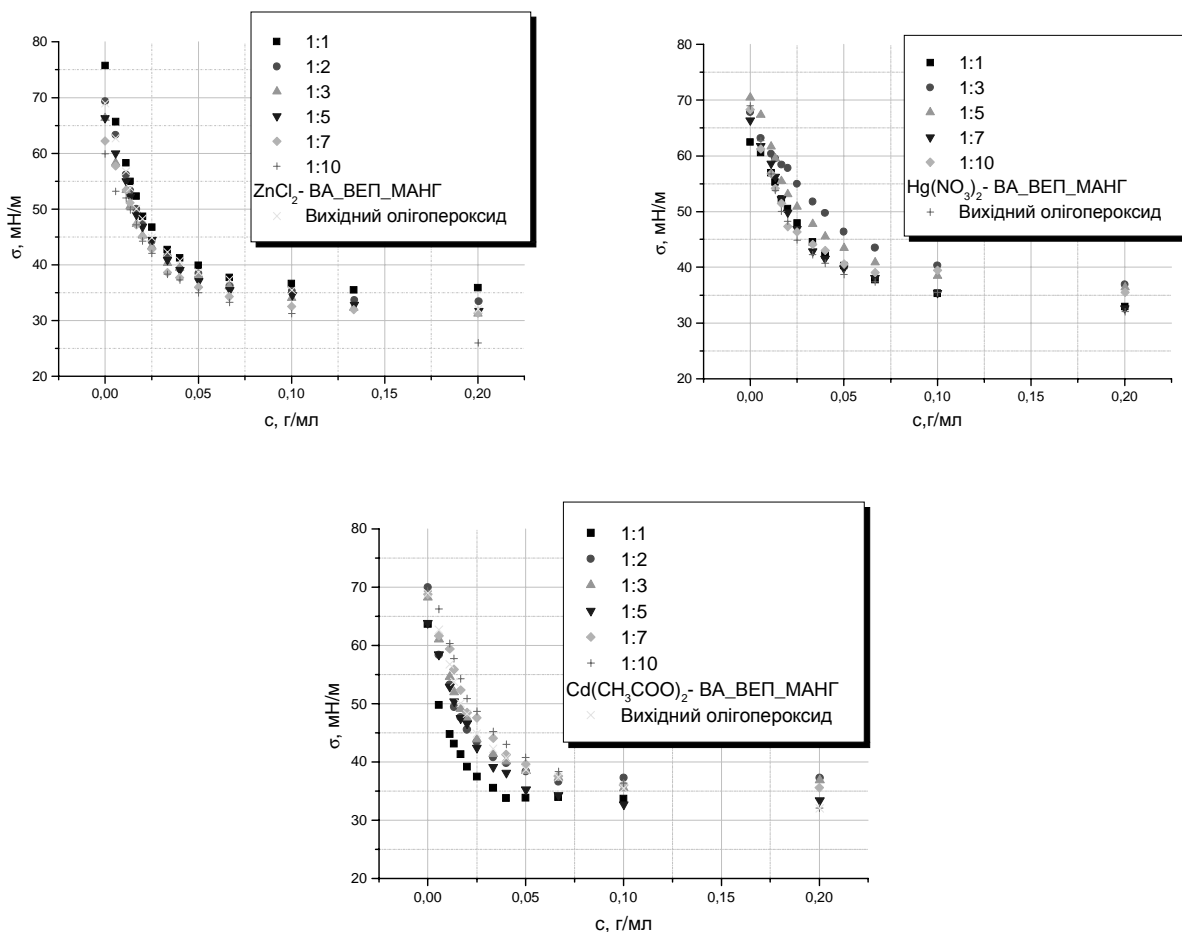


Рис. 4. Ізотерми поверхневого натягу вихідного олігопероксиду та хелатів металів 2-ї групи

Згідно з виглядом отриманих ізотерм поверхневого натягу у водноаміачному 2,5 % розчині (рис. 4) можна стверджувати, що введення іонів Hg^{2+} викликає збільшення поверхневого натягу в ОМК, порівнюючи із вихідним кополімером, іонів Cd^{2+} – зменшення поверхневого натягу ОМК, а іони Цинку – практично не впливають на поверхневу активність (що може свідчити про їх найменше входження в полімерну матрицю-макроліганд).

Загалом як сам олігопероксидний макроліганд, так і комплекси на його основі, є хорошими ПАР із ККМ не вище ніж 0,05 г/мл, та поверхневим натягом “на плато” не вище за 35 мН/м. Це вже свідчить про неабияку поверхневу активність та здатність одержаних сполук до міцелоутворення у водних розчинах, або потенційну здатність виступати як емульгатори-стабілізатори у процесах емульсійної полімеризації.

Одержані результати, а також обчислену для водноаміачних розчинів зразків максимальну адсорбцію Гіббса зобразимо для наглядності у вигляді таблиць:

Таблиця 1

Результати колоїдно-хімічних досліджень хелатів у водноаміачних розчинах

Співвідн.(мас.) сіль Zn:спл	ККМ, г/мл	Поверхневий натяг в точці ККМ, мН/м	Максимальна адсорбція Гіббса, моль/м ²
1:1	0,0359; 0,0723	41,9; 37,0	4,737·10 ⁻⁶
1:2	0,0360; 0,128	40,0; 33,5	4,614·10 ⁻⁶
1:3	0,0259	41,8	3,272·10 ⁻⁶
1:5	0,0509; 0,0885	36,0; 35,1	4,557·10 ⁻⁶
1:7	0,0310; 0,1029	39,2; 31,8	4,031·10 ⁻⁶
1:10	0,0413	36,0	4,044·10 ⁻⁶
Сополімер	0,028	42,75	4,491·10 ⁻⁶

Таблиця 2

Співвідн.(мас.) сіль Cd:спл	ККМ, г/мл	Поверхневий натяг в точці ККМ, мН/м	Максимальна адсорбція Гіббса, моль/м ²
1:1	0,0403	33,81	3,374·10 ⁻⁶
1:2	0,0532	37,25	3,342·10 ⁻⁶
1:3	0,0321; 0,0779	41,54; 36,04	4,076·10 ⁻⁶
1:5	0,0555	33,81	4,462·10 ⁻⁶
1:7	0,0362; 0,0972	41,54; 35,79	4,951·10 ⁻⁶
1:10	0,0479	40,33	5,099·10 ⁻⁶
Сополімер	0,028	42,75	4,491·10 ⁻⁶

Таблиця 3

Співвідн.(мас.) сіль Hg:спл	ККМ, г/мл	Поверхневий натяг в точці ККМ, мН/м	Максимальна адсорбція Гіббса, моль/м ²
1:1	0,0765	35,92	4,241·10 ⁻⁶
1:2	-	-	-
1:3	0,021; 0,1225	57,6; 37,3	4,027·10 ⁻⁶
1:5	0,0782	38,4	4,429·10 ⁻⁶
1:7	0,0345; >0,2	42,32	4,442·10 ⁻⁶
1:13	0,0217; 0,0674	46,9; 39,0	4,011·10 ⁻⁶
Сополімер	0,028	42,75	4,491·10 ⁻⁶

Помітно, що із входженням металу до структури ОМК переважно з'являється друга точка ККМ до концентрації 0,2 г/мл, тобто структуроутворення в розчині внаслідок деякої зміни ліпофільно-ліофобного балансу при введенні іонів металів, а саме – агрегація молекул у міцели щільнішого упакування проходить за меншої концентрації розчинів.

Аналізуючи вплив кількості іонів металу в структурі ОМК на адсорбційні властивості (залежність максимальної адсорбції Гіббса від співвідношення йон металу/макроліганд при синтезі ОМК) можна зробити висновок, що ця залежність для хелатів Кадмію дуже відрізняється від аналогічних для хелатів Цинку та Ртуті. Спостерігається різке збільшення адсорбції при введенні вже малої кількості йонів Cd до структури ОМК, досягнення максимуму для комплексу Cd(CH₃COOH)₂-ГФО [1:10]_{мас.} та після цього так само різке зменшення максимальної гіббсівської адсорбції до значень, близьких до 3,4·10⁶ моль/м². Отже, вже невелика кількість зв'язаних іонів Cd достатня для відповідної зміни конформації макромолекул, що веде до щільнішого упакування молекул ОМК на поверхні розділу фаз розчин ОМК – повітря та збільшення адсорбції Гіббса, тобто у фізичному розумінні кількості молей адсорбованих макромолекул ОМК на одиниці поверхні розділу фаз. Однак пізніше, із помітним збільшенням концентрації солі під час синтезу, зростає кількість об'ємних ацетатних протиіонів, які заважатимуть компактному упакуванню молекул ОМК на поверхні. Цим можна пояснити подальше спадання гіббсівської адсорбції після досягнення максимуму.

Під час аналізу результатів, одержаних внаслідок проведення віскозиметрії зразків хелатів металів другої групи в ацетоні, необхідно зауважити, що усі зразки хелатів Цинку та Ртуті демонструють наявність яскраво вираженого поліелектролітного ефекту (лінійна зростаюча залежність приведена до в'язкості як функція від концентрації), чого не спостерігається під час дослідження зразків хелатів ГФО-ацетат Кадмію.

Відомо, що розмір протиіонів істотно впливає на конформацію макромолекул та насамперед на величину сил відштовхування між одноіменно зарядженими йонізованими функціональними групами у

макромолекулах поліелектролітів. Тому у цьому випадку відмінність поведінки розчину ОМК Кадмію в ацетоні порівняно з комплексами інших металів може бути пов'язана із присутністю у складі ОМК (Cd^{2+}) об'ємних ацетатних протиіонів, які викликають певне розпушення, розгортання клубків макромолекул і зменшення взаємодії (відштовхування) заряджених функціональних груп (ланок малеїнової кислоти) по ланцюгу ГФО. Як наслідок, для хелатів Кадмію поліелектролітний ефект ліквідується. Однак з причини згаданого вище розпушення клубків макромолекул характеристична в'язкість для ОМК Кадмію є порівняно вища, ніж для ГФО ВА-ВСП-МАНГ чи для хелатів Zn, Hg.

Для перевірки поведінки ГФО та ОМК як поліелектролітів було проведено віскозиметрію в 2,5 % аміачному розчині, яка показала, що поліелектролітний ефект нівелюється вже присутністю такого електроліту, як NH_4OH .

Підсумовуючи дані розчинності, колоїдно-хімічних досліджень та віскозиметрії, можна зробити висновок, що кількість введеної до структури макроліганда солі, що викликає істотні конформаційні зміни макромолекул ОМК у розчинах внаслідок скручування або розгортання макромолекул, є доволі незначною (різка зміна в'язкості для хелатів Цинку настає за масових співвідношень сіль : ГФО від 1:10 до 1:7), однак ця кількість іонів недостатня для значних, в тому числі структурних перебудов у макромолекулі. За значних концентрацій солі металу можливим стає утворення міжмолекулярних комплексів, або, що імовірніше, комплексів між окремими ділянками однієї макромолекули, яка змінює конформацію під час комплексоутворення, і скручується, сполучаючись з іоном металу з утворенням як монодентантних, так і полідентантних з'єднань. Тобто, по-перше, структура макромолекули стає неодноріднішою, а по-друге, більш компактно скрученою за допомогою зв'язків різної полярності між ділянками макромолекули. Цим можна пояснити зменшення розчинності комплексів у менш полярних розчинниках за збільшення вмісту металу в їх складі.

Для перевірки гіпотези про можливість застосування одержаних сполук як низькотемпературних ініціаторів-емульгаторів було проведено водоемульсійну полімеризацію стиролу за температури $35\text{ }^\circ\text{C}$ у присутності у водноаміачній фазі різних концентрацій комплексу металу (2 % мас., 1 % та 0,5 % відповідно). Експериментально підтверджено, що ці металокомплекси є ефективними емульгаторами навіть за їх низької концентрації у водноаміачній фазі, та завдяки наявності активованих комплекснозв'язаними йонами металів II групи пероксидних фрагментів ініціюють полімеризацію стиролу за температури $35\text{ }^\circ\text{C}$, швидкості полімеризації становлять {для комплексу Цинку} $2,54 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) $1,31 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) та $0,203 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) відповідно. Одержано латекси із розмірами частинок від 40 до 130 нм.

У підсумку треба відзначити, що отримані ОМК Цинку, Кадмію та Ртуті відзначаються доволі значною поверхневою активністю, мають невисокі ККМ; розміри агрегатів ОМК в розчинах залежать від природи протиіонів та полярності розчинника, і слабо залежать від природи металу II групи; ці сполуки здатні ініціювати радикальну емульсійну полімеризацію за невисоких температур, що дуже важливо, і дає усі підстави для застосування отриманих комплексів як низькотемпературних емульгаторів-ініціаторів.

Вперше отримано полімерні металокомплекси d-металів 2 групи періодичної системи, які не є металами змінної валентності, але тим не менш здатні активувати розклад третбутилпероксидного фрагмента полімерного ланцюга металокомплексу за низьких температур, і виступати в такий спосіб як низькотемпературні емульгатори-ініціатори. Наявність в структурі полімерного ліганду пероксидної групи дає змогу використовувати отримані сполуки для синтезу полімерних дисперсій, у яких поверхня частинок містить катіони металів 2-ї групи; такі частинки можуть бути використані для створення нових полімерних матеріалів із фунгіцидними та бактерицидними властивостями, а також для імунізації поверхонь.

1. Zaichenko A., Mitina N., Kovbuz M., Artym I., Voronov S. *Surface-Active Metal-Coordinated Oligoperoxidic Radical Initiators. 1. The Interrelation Between the Microstructure of Ditertiary Oligoperoxides and Their Ability to Form Stable Metal Complexes.* // *Journal of Polymer Science.* – 2000. – Vol.A38. – P.516–527. 2. Zaichenko A., Mitina N., Shevchuk O., Hevus O., Kuryso T., Bukartyk N., Voronov S. *Colloidal systems containing cold free-radical forming particles and coatings on their basis.* // *Macromolecular Symposia.* – 2001. – Vol.164 (Reactive Polymer). – P. 25–46. 3. Заїченко О.С., Воронов С.А., Міміна Н.С. “Низькотемпературне ініціювання вододисперсійної полімеризації дитреталкілпероксидами” // *Доп. НАН України.* – 1998. – 9. 4. Міміна Н.С., Заїченко О.С., Раєвська К.А. *Особливості процесу кополімеризації, ініційованої олігопероксидними металокомплексами / Вісник НУ “Львівська політехніка”.* – 2003. – № 488.