

УДК 66.093.1

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОЛЬВАТАЦИЮ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛАРОМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

¹Аюрова О.Ж., ²Танганов Б.Б., ²Максанова Л.А., ¹Могнонов Д.М., ¹Дашицыренова М.С.

¹*Байкальский институт природопользования, Сибирское отделение
Российской академии наук, Улан-Удэ, e-mail: chem88@mail.ru;*

²*Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ*

В представленной статье изучено влияние структуры и природы растворителей на образование металл-ароматических комплексов (МАК), а также их свойства. Содержание активного Na-нафталинового комплекса в растворах определяли методом газожидкостной хроматографии. Количественный анализ компонентов проводили методом внутренней нормализации. Адгезионную способность пленок политетрафторэтилена характеризовали прочностью склеивания их с металлами и друг с другом клеем марки К-300. Прочность при сдвиге образцов, склеенных «внахлестку» (ГОСТ 14759-69), определяли на универсальной машине Instron 3367. В результате проведенных исследований показано, что металл-ароматические комплексы, полученные в тетрагидрофуране, обладают лучшей модифицирующей способностью в сравнении с металл-ароматическими комплексами, полученными в других растворителях (диметилловый эфир диэтиленгликоля, диэтиловый эфир диэтиленгликоля, диметоксизтан, диэтоксизтан). Увеличение модифицирующей способности полученного в тетрагидрофуране МАК связано с повышенной концентрацией активного комплекса (12–13%) в растворе в сравнении с растворами в других растворителях (8–9%). Натрий-нафталиновый комплекс, полученный с использованием отходов модификации поверхности политетрафторэтилена, характеризуется высокой активностью вследствие образования дианионов нафталина в растворе (18–20%), что подтверждается данными ЭПР-спектроскопии. Прочность при сдвиге склеенных композиций на основе модифицированного политетрафторэтилена повышается на 5–13%. Согласно плазменно-гидродинамической концепции, включающей ион-дипольное электростатическое взаимодействие, поведения ионов и молекул в различных средах, показано, что металл-ароматический комплекс представляет сложную сольватную оболочку, в которую дополнительно включено несколько диполей тетрагидрофурана. Установлено, что тетрагидрофуран является лучшим комплексообразователем ввиду отсутствия пространственных затруднений в процессе комплексообразования.

Ключевые слова: металл-ароматические комплексы, сольватация, политетрафторэтилен, модификация, адгезия

INFLUENCE OF SOLVENT ON SOLVATION IN REACTIONS OF FORMATION OF METAL-AROMATIC COMPLEXES

¹Ayurova O.Zh., ²Tanganov B.B., ²Maksanova L.A., ¹Mogonov D.M., ¹Dashitsyrenova M.S.

¹*Baikal Institute of Nature Management Siberian branch of the Russian Academy of sciences,
Ulan-Ude, e-mail: chem88@mail.ru;*

²*East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude*

In the present article, the influence of structure and nature of solvents on the formation of metal-aromatic complexes (MAK), as well as their properties, are investigated. The content of the active Na-naphthalene complex in the solutions was determined by gas-liquid chromatography. The quantitative analysis of the components was carried out by the method of internal normalization. The adhesive ability of polytetrafluoroethylene films was characterized by the strength of their adhesion to metals and to each other with K-300 glue. The shear strength of the specimens glued together «overlap» (GOST 14759-69) was determined on the universal machine Instron 3367. As a result of the conducted studies, it has been shown that the metal-aromatic complexes obtained in tetrahydrofuran have better modifying ability in comparison with the metal-aromatic complexes obtained in other solvents (diethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, dimethoxyethane, diethoxyethane). The increase in the modifying ability of the metal-aromatic complexes obtained in tetrahydrofuran is associated with an increased concentration of the active complex (12-13%) in solution in comparison with solutions in other solvents (8-9%). The sodium-naphthalene complex obtained using wastes of surface modification of polytetrafluoroethylene is characterized by high activity due to the formation of naphthalene dianions in solution (18-20%), which is confirmed by EPR spectroscopy data. The shear strength of the glued compositions based on modified polytetrafluoroethylene is increased by 5-13%. According to the plasma-hydrodynamic concept involving the ion-dipole electrostatic interaction, the behavior of ions and molecules in various media, it is shown that the metal-aromatic complex is a complex solvate shell, into which several dipoles of tetrahydrofuran are additionally included. It was found that tetrahydrofuran is the best complexing agent because of absence of spatial difficulties in the process of complex formation.

Keywords: metal-aromatic complexes, solvation, polytetrafluoroethylene, modification, adhesion

Металлароматические комплексы (МАК) — это особый класс окрашенных соединений, которые получают при взаимодействии щелочных металлов (Li, Na, K) с ароматическими углеводородами (дифенил, нафталин, фенантрен и т.д.) [1, 2]. Благодаря своей ион-радикальной природе, МАК являются

реакционноспособными соединениями, что позволяет их использовать для модификации поверхности инертных полимеров с целью придания адгезионной способности [3, 4], интеркаляции слоистых материалов и как инициаторы в реакциях полимеризации [5, 6].

Реакции такого типа легко протекают в среде электронодонорных растворителей (тетрагидрофуран, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диэтиловый эфир диэтиленгликоля и т.п.) [1, 2, 7].

Цель настоящей работы – исследование влияния природы растворителя на модифицирующую способность раствора МАК.

Материалы и методы исследования

В работе использовали неориентированную пленку политетрафторэтилена (ПТФЭ) (ГОСТ 24222-80) толщиной 60 ± 3 , 100 ± 3 мкм.

Растворители (тетрагидрофуран, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диэтиловый эфир диэтиленгликоля, диметоксиэтан, диэтоксизтан) очищали согласно следующей методике. Растворитель сушили над твердой щелочью двое суток, декантировали, а затем оставляли на сутки над металлическим натрием. Осушенный от воды растворитель проверяли на наличие гидропероксидных соединений йодометрическим методом. При содержании пероксидных соединений более 3% растворитель подвергали очистке методом адсорбционной хроматографии на колонке, заполненной сорбентом из чередующихся слоев оксида алюминия Al_2O_3 (ТУ 6-09-3916-75) и безводного сульфата меди $CuSO_4$ (ТУ 6-09-4525-77). Чистоту очищенного растворителя определяли по показателю преломления на рефрактометре RL №2925.

Технология получения металлороматического комплекса представлена на рис. 1.

Содержание активного Na-нафталинового комплекса в растворах определяли методом

газожидкостной хроматографии на приборе ЛХМ-8Д.

Количественный анализ компонентов проводили методом внутренней нормализации по формуле

$$c_i = \frac{S_i \cdot f_i}{\sum_{i=0}^n S_i \cdot f_i} \cdot 100,$$

где c_i – концентрация компонента i в смеси, %; S_i – площадь соответствующего пика, мм²; f_i – относительный поправочный коэффициент; $\sum_{i=0}^n S_i \cdot f_i$ – сумма произведений площадей пиков на относительные поправочные коэффициенты для всех пиков хроматограммы.

Площадь пика S_i определяли методом треугольника как произведение высоты пика на его ширину, замеренную на середине высоты пика.

Технология модифицирования поверхности ПТФЭ: пленки политетрафторэтилена промывают водой и обезжиривают ацетоном с последующим подсушиванием на воздухе. Модифицирующий раствор наливают в чистый, сухой сосуд, куда погружают пленки на 5–10 с, поверхность которых окрашивается в коричневый цвет. Обработанные пленки ПТФЭ промывают ацетоном, затем водой и высушивают на воздухе в течение 2–3 ч.

Адгезионную способность пленок характеризовали прочностью склеивания их с металлами и друг с другом клеем марки К-300. Прочность при сдвиге образцов, склеенных «внахлестку» (ГОСТ 14759-69), определяли на универсальной машине Instron 3367 при скорости движения траверсов 10 мм/мин.

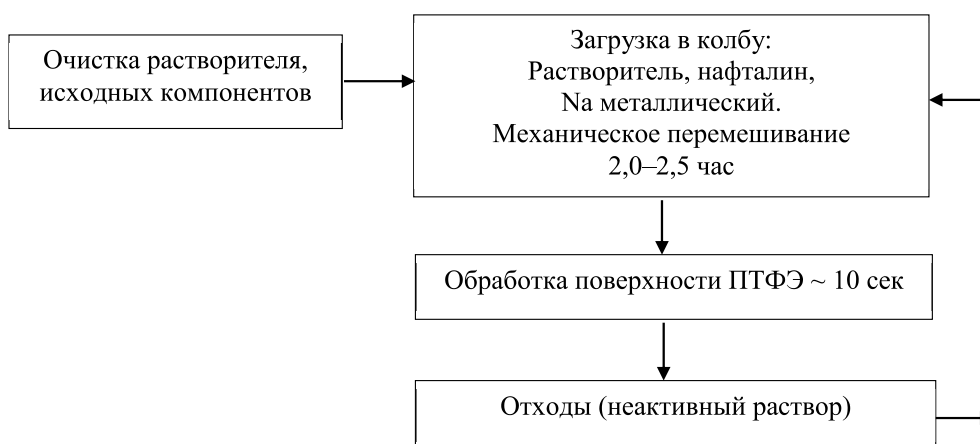


Рис. 1. Технология получения металлороматического комплекса

**Результаты исследования
и их обсуждение**

Использование МАК для модификации поверхности политетрафторэтилена обусловлено высокой химической активностью, сопровождающейся образованием полярных групп (пероксидных, гидроксильных и гидропероксидных), в результате увеличиваются адгезионные свойства полимера (рис. 2) [3, 4].

МАК получали в различных растворителях с учетом полярных свойств и сольватирующей способности растворителей, которые зависят от строения молекул, т.е. величины алкильного радикала в эфирах, диэлектрической постоянной, строения мостика между атомами кислорода в эфирах гликолей, числа атомов кислорода и вида заместителей в циклических эфирах.

Важное значение для реакции образования анион-радикалов имеет природа металла и растворителя [8]. Сольватация рассматривается как донорно-акцепторный процесс и как комплексообразование. Этим объясняются особенности процесса гидратации катионов лития, натрия и калия. Донорами электронов выступают атомы кислорода, имеющие неподеленные пары электронов, а акцептором – атомы щелочных металлов, представляющие вакантные электронные орбитали. Число и тип гибридизации свободных орбиталей атомов катиона определяют направленность и количество донорно-акцепторных связей. Вероятными вакантными орбиталями для катионов лития, натрия

и калия являются $2s2p$, $3s3p$ и $4s4p3d$, тип гибридизации которых – sp^3 , sp^3 и sp^3d^2 соответственно. Таким образом, атомы кислорода адденда должны располагаться в вершинах тетраэдра при сольватации Na^+ , который находится в центре. В теплоту сольватации наибольший вклад вносит энергия образования донорно-акцепторных связей между молекулами растворителя и катиона. Энергия вторичной сольватации катиона, происходящей в результате ион-дипольного взаимодействия, составляет меньшую часть полной энергии сольватации.

На примере эфиров гликолей можно проследить влияние стерических факторов. Показано [8], что при реакции ионов Na^+ с эфиром этиленгликоля происходит образование комплексов хелатного типа (рис. 3).

При образовании устойчивого сольвата большое значение имеет строение метиленового мостика. Наиболее выигрышна группировка атомов, характерная для эфиров этиленгликоля ($-O(CH_2)_2O-$). Это связано с устойчивостью *цис*-конформации молекулы, необходимой для образования хелатного комплекса. С ростом числа групп CH_2 -, вращающихся свободно по отношению к друг другу, затрудняется переход молекул в *цис*-конформацию. Ухудшение сольватирующей способности связано с тем, что у эфиров этиленгликоля с увеличением размера боковых алкильных групп и свободном их вращении, повышается вероятность экранирования ими атомов кислорода.

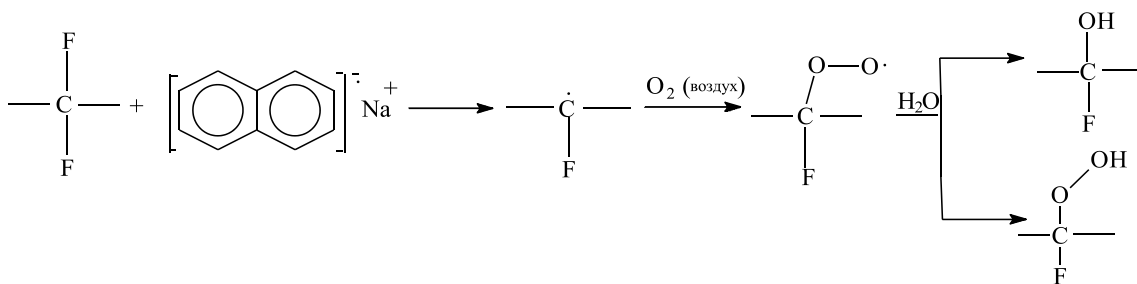


Рис. 2. Образование гидрофильных групп на поверхности модифицированного ПТФЭ

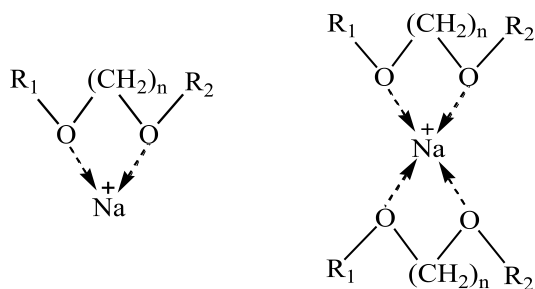


Рис. 3. Комплексы хелатного типа

О возможном механизме сольватации свидетельствуют данные по термодинамике реакции дифенила с натрием [8]. Установлено, что механизм сольватации иона Na^+ – ступенчатый. Поскольку у натрия координационное число равно 4, а молекулы эфиров этиленгликоля способны одновременно образовывать по две донорно-акцепторных связи, имеются два вида хелатных комплексов – с одной и с двумя молекулами эфира (рис. 3). В отличие от эфиров гликолей одна молекула тетрагидрофурана может образовывать с катионом только одну донорно-акцепторную связь, следовательно хелатный комплекс содержит четыре молекулы ТГФ.

Согласно плазменно-гидродинамической концепции, включающей ион-дипольное электростатическое взаимодействие, поведения ионов и молекул в различных средах [9], сольватное число n_s оценивается параметрами растворенного электролита и самого растворителя

$$n_s = \frac{4,8 \cdot Z_i \cdot R_s^2}{r_i \cdot p} - \frac{0,000072 \cdot \varepsilon \cdot R_s^2}{p}, \quad (1)$$

где Z_i , r_i – заряд и радиус иона (10^{-8} см); R_s – радиус молекулы (10^{-8} см), p – дипольный момент (D) и ε – диэлектрическая постоянная растворителя.

Радиусы молекул некоторых растворителей известны. Для тетрагидрофурана искомый радиус аппроксимирован методом многоуровневого моделирования авторской компьютерной программы по уравнению [10]:

$$R_s = 0,008617 \cdot T_{\text{кип}} - 3,7219 \cdot p + 0,001198 \cdot \eta + 0,06734 \cdot p + 2,1684 = 1,92 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \quad (2)$$

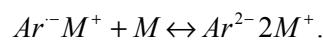
Уравнения (1, 2) позволяют оценить сольватное число иона Na^+ в тетрагидрофуране

$$n_s = \frac{4,8 \cdot 1 \cdot 1,92^2}{0,98 \cdot 1,63} - \frac{0,000072 \cdot 7,6 \cdot 1,92^2}{1,63} = 10,7.$$

Это свидетельствует о том, что в связи с неполной локализацией электрического поля иона натрия (ядра атома натрия) МАК – это не только простой металлороматический комплекс, а представляет собой более сложную сольватную оболочку, в которую дополнительно включено несколько диполей тетрагидрофурана.

Увеличение модифицирующей способности полученного в тетрагидрофуране МАК связано с повышенной концентрацией активного комплекса (12–13 %) в растворе в сравнении с растворами, полученными в других растворителях (8–9%). Na -нафталиновый комплекс на основе отходов модификации поверхности ПТФЭ обладает высокой активностью вследствие образования дианионов нафталина в растворе (18–20%).

Так, при добавлении Na в раствор образуется избыток, что приводит к захвату второго электрона анион-радикалом нафталина с образованием дианиона:



Исследование методом ЭПР Na -нафталинового комплекса на основе отходов модификации поверхности ПТФЭ показало, что полученный раствор диамагнитен (рис. 4). Известно, что дианионы в большинстве случаев являются диамагнитными.



Рис. 4. ЭПР-спектры: 1 – эталон ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксидом); 2 – Na -нафталиновый комплекс, полученный с использованием отходов в ТГФ

Прочность склеенных образцов, обработанных МАК,
в зависимости от природы растворителя

Образец	Получение МАК в растворителе	Прочность при сдвиге τ , кН/м ²	
		Чистый растворитель	Растворитель/отходы (1/1)
Д 16Т-ПТФЭ	Тetraгидрофуран	177,6	208,6
	Диметоксиэтан	163,4	190,8
	Диметилловый эфир диэтиленгликоля	159,8	186,3
	Диэтиловый эфир диэтиленгликоля	154,3	190,2
ПТФЭ-ПТФЭ	Тetraгидрофуран	145,8	201,7
	Диметоксиэтан	140,7	195,8
	Диметилловый эфир диэтиленгликоля	136,1	195,0
	Диэтиловый эфир диэтиленгликоля	131,2	188,7

Из данных таблицы видно, что МАК, полученный в тетрагидрофуране, характеризуется большей модифицирующей активностью. Tetрагидрофуран является лучшим комплексообразователем, что объясняется отсутствием стерических препятствий при координации этим растворителем.

Заключение

Концентрация металлaроматического комплекса в растворе тетрагидрофурана на 33% выше, чем в других растворителях, что приводит к повышению модифицирующей способности. Прочность при сдвиге склеенных композиций на основе модифицированного политетрафторэтилена повышается на 5–13%.

Улучшение сольватирующей способности тетрагидрофурана объясняется отсутствием пространственных затруднений в процессе комплексообразования.

Список литературы

1. Талалаева Т.В. Методы элементoорганической химии: Литий, натрий, калий, рубидий, цезий / Т.В. Талалаева, К.А. Кочешков. – М.: Наука, 1971. – Кн. 1. – 564 с.
2. Тодрес З.В. Ион-радикалы в органическом синтезе / З.В. Тодрес. – М.: Химия, 1986. – 240 с.
3. Зуев А.В. Разработка составов, конструкций и технологии изготовления манжет и рукавных изделий, обладающих повышенной работоспособностью: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Саратов, 2010. – 20 с.
4. Приоритетные направления развития науки и технологий: сб. науч. тр. / Тульский научно-технический центр; [под ред. Э.М. Соколова]. – Тула: Инновационные технологии, 2010. – 208 с.
5. Кудрявцева Г.С. Гибридные материалы на основе органических комплексов металлов и слоистых неорганических соединений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 2009. – 29 с.
6. Мир материалов и технологий: обзор / под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. – М.: Техносфера, 2011. – 688 с.
7. Физер Л. Реагенты для органического синтеза / Л. Физер, М. Физер. – М.: Мир, 1971. – Т. 4. – 276 с.
8. Аюрова О.Ж. Разработка композиционных материалов на основе политетрафторэтилена, упрочненного моди-

фицированием поверхности металлaроматическими комплексами и полимер-полимерными смесями и технологии их получения: дис. ...канд. техн. наук. – Комсомольск-на-Амуре, 2013. – 119 с.

9. Танганов Б.Б. Основы теории электролитных растворов: монография / Б.Б. Танганов. – Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2017. – 191 с.

10. Свидетельство ФСИСПТЗ о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010615116. Программа расчета математической модели по восьми параметрам методом многоуровневого моделирования / Б.Б. Танганов, В.Е. Крупеникова, В.Д. Раднаева. – зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 09.08.2010.

References

1. Talalaeva T.V. Metody` e`lementoorganicheskoy khimii: Litij, natrij, kalij, rubidij, cezij / T.V. Talalaeva, K.A. Kocheshkov. – M.: Nauka, 1971. – Kn. 1. – 564 p.
2. Todres Z.V. Ion-radikaly` v organicheskom sinteze / Z.V. Todres. – M.: Khimiya, 1986. – 240 p.
3. Zuev A.V. Razrabotka sostavov, konstrukcij i tehnologii izgotovleniya manzhet i rukavnyx izdelij, obladayushhix povy`shennoj rabotosposobnost`yu: avtoref. dis. ... kand. texn. nauk. – Saratov, 2010. – 20 p.
4. Prioritetny`e napravleniya razvitiya nauki i tehnologij: sb. nauch. tr. / Tul`skij nauchno-texnicheskij centr; [pod red. E`M. Sokolova]. – Tula: Innovacionny`e tehnologii, 2010. – 208 p.
5. Kudryavceva G.S. Gibridny`e materialy` na osnove organicheskix kompleksov metallov i sloisty`x neorganicheskix soedinenij: avtoref. dis. ... kand. xim. nauk. – Moskva, 2009. – 29 p.
6. Mir materialov i tehnologij: obzor / pod red. Yu-Ving Maj, Zhong-Zhen Yu. – M.: Texnosfera, 2011. – 688 p.
7. Fizer L. Reagenty` dlya organicheskogo sinteza / L. Fizer, M. Fizer. – M.: Mir, 1971. – T. 4. – 276 p.
8. Ayurova O.Zh. Razrabotka kompozicionny`x materialov na osnove politetraftore`tilena, uprochnennogo modifirovaniem poverxnosti metallaromaticheskimi kompleksami i polimer-polimerny`mi smesyami i tehnologii ix polucheniya: dis. ...kand. texn. nauk. – Komsomol`sk-na-Amure, 2013. – 119 p.
9. Tanganov B.B. Osnovy` teorii e`lektrolitny`x rastvorov: monografiya / B.B. Tanganov. – Saarbruykken: Lambert Academic Publishing, 2017. – 191 p.
10. Svidetel`stvo FSISPTZ o gosudarstvennoj registracii programmy` dlya E`VM № 2010615116. Programma rascheta matematicheskoy modeli po vos`mi parametram metodom mnogourovneвого modelirovaniya / B.B. Tanganov, V.E. Krupennikova, V.D. Radnaeva. – zaregistrirvano v Reestre programm dlya E`VM 09.08.2010.