

KOVINSKI KARBOKSILATI - KEMIZEM IN MOŽNOSTI NJIHOVE UPORABE

Marko PETRIČ, Franci POHLEVEN
Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Ljubljana

IZVLEČEK

V referatu je podan pregled osnovnih kemijskih značilnosti kovinskih karboksilatov. To so spojine karboksilnih kislin in kovinskih elementov s splošno formulo $M(O_2CR)_n$, kjer je M simbol za kovino v oksidacijskem stanju n, R pa je organski radikal. Kemijske in fizikalne lastnosti ter biološka učinkovitost karboksilatov so odvisne od vrste kovinskega atoma, karboksilatnega liganda, elektrondonorskih ligandov, ki so vezani na kovinski atom, kakor tudi od strukture spojine. Molekule omenjenih spojin so lahko enojedrne, kar pomeni, da vsebujejo samo en atom kovine, zelo pogosto pa so tudi dvojedrne ali večjedrne. Glede na veliko število kovinskih karboksilatov z različnimi lastnostmi, je uporaba teh spojin zelo široka in raznolika. Tako karboksilate uporabljamo tudi za zaščito lesa že več kot petdeset let, njihova ekološka sprejemljivost pa odpira možnosti nadaljnega razvoja in razširitve uporabe teh fungicidov na nova področja.

ABSTRACT

METAL CARBOXYLATES - CHEMICAL CHARACTERISTICS AND POSSIBILITIES OF THEIR USE

In this paper, basic chemical characteristics of metal carboxylates are described. Metal carboxylates are compounds of carboxylic acids and metallic elements with the general formula of $M(O_2CR)_n$, where M represents metal in an oxidation state n and R an organic radical. Physico-chemical characteristics of metal carboxylates are dependent on metal ion, carboxylate ligand, electrondonor ligands, as well as structure of the complex. Molecules of the compounds may be mononuclear, which means that they contain only one metal atom per molecule, binuclear, or polynuclear. Wide variety of metal carboxylates with different properties results in numerous applications. The compounds have been used as wood preservatives for more than fifty years. They are relatively environment friendly and so, further development and use of these fungicides is very likely.

Uvod

Kovinski karboksilati spadajo v skupino organskih derivatov kovin z vezjo kovina - kisik - ogljik. Med vsemi tremi najpomembnejšimi skupinami teh derivatov, alkoksidi, β -diketonati in karboksilati so najboljše in najdalj časa znani prav karboksilati. Tako je uporaba kovinskih karboksilatov znana že iz časov pred našim štetjem⁽¹⁾. Germanska plemena so npr. pripravljala mila, ki sodijo med kovinske karboksilate, s kuhanjem kozjega loja in pepela, ki je nastal ob gozdnih požarih. Ta postopek se v osnovi ne razlikuje od sodobnih postopkov za izdelavo mil. Stari Egipčani so uporabljali svinčev linoleat za izdelavo barv za mumificiranje. Uporaba kalcijevega mila za mazivo pri kolesih vozov je prvič omenjena že leta 1400 p. n. št. Seveda pa sta se začela uporaba in s tem tudi poznavanje različnih vrst kovinskih karboksilatov najhitreje razvijati z industrijsko revolucijo v prejšnjem stoletju.

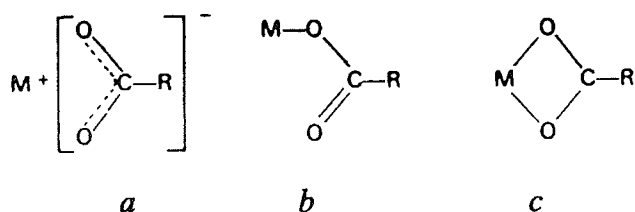
Kovinski karboksilati so spojine karboksilnih kislin in kovinskih elementov s splošno formulo $M(O_2CR)_n$, kjer je M simbol za kovino v oksidacijskem stanju n, R pa je organski radikal. Če organski radikal vsebuje najmanj 6 - 7 ogljikovih atomov, govorimo o milih. Z besedo "milo" v ožjem pomenu označujemo milo alkalijske kovine, pojem "kovinsko milo" pa v ožjem pomenu uporabljamo za mila vseh ostalih kovin. Nekateri izraz "kovinsko milo" omejujejo le na spojine maščobnih kislin, pri katerih je R alifatski radikal, vendar pa navadno v ta pojem vključujemo tudi soli različnih cikličnih kislin⁽¹⁾.

Sinteze kovinskih karboksilatov

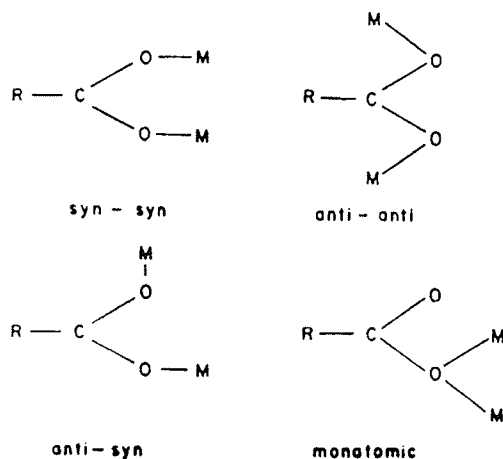
Metode, ki jih za izdelavo kovinskih mil uporabljamo v industrijskem merilu, v splošnem delimo na obarjalne in na reakcije v talini. Osnova obarjalnih metod je reakcija topne kovinske soli z alkalijskim karboksilatom v ustreznem topilu, ki je najpogosteje voda ali alkohol. Med reakcije v talini pa štejemo bodisi nevtralizacijske reakcije med kovinskimi oksidi ali hidroksoidi in staljeno kislino bodisi substitucijske reakcije med karbonatom ali kovinsko soljo hlapne kisline (npr. očetne) in staljeno kislino. Po obeh metodah sintetiziramo kovinske karboksilate tudi v laboratorijskem merilu, prevladujejo pa obarjalne reakcije iz vodnih ali alkoholnih raztopin⁽¹⁾.

Strukturne značilnosti kovinskih karboksilatov in njihovih derivatov

Glede na vrsto interakcije med kovinskim ionom in karboksilatnim ligandom kovinske karboksilate razvrščamo v štiri skupine. V prvi skupini so ionski karboksilati. To so karboksilati močno elektropozitivnih elementov, kot sta npr. Na in K. Značilen primer je natrijev format (sl. 1a). Drugo skupino sestavljajo spojine z enoveznim karboksilatnim ligandom. Taka sta litijev acetat dihidrat, $\text{Li}(\text{O}_2\text{CCH}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sl. 1b) in nikljev acetat trihidrat, $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. V tretjo in četrto skupino pa uvrščamo komplekse, pri katerih je karboksilatni ligand vezan na kovinski ion kelatno (sl. 1c) oz. dvovezni ligandi preko mostov povezujejo dva ali več kovinskih ionov. Možne so štiri vrste mostov, kar je shematsko prikazano na sliki 2.

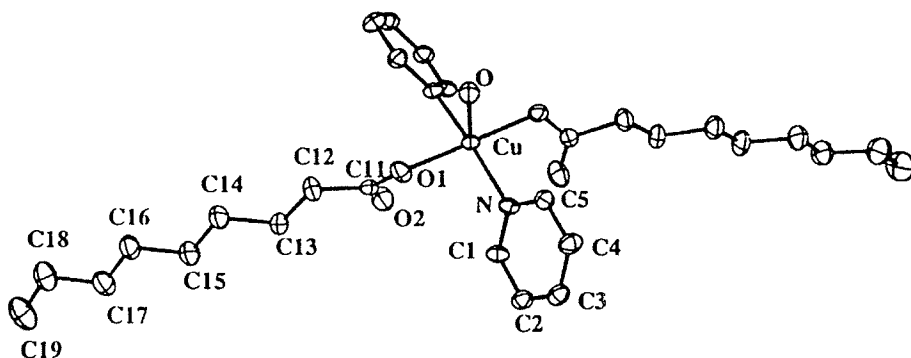


Slika 1: Različno vezani karboksilatni ligandi na kovinski ion: ionska vez pri natrijevem formatu (a), enovezni acetatni ligand pri litijevem acetatu (b) in shematski prikaz kelatnega kompleksa (c)⁽¹⁾.

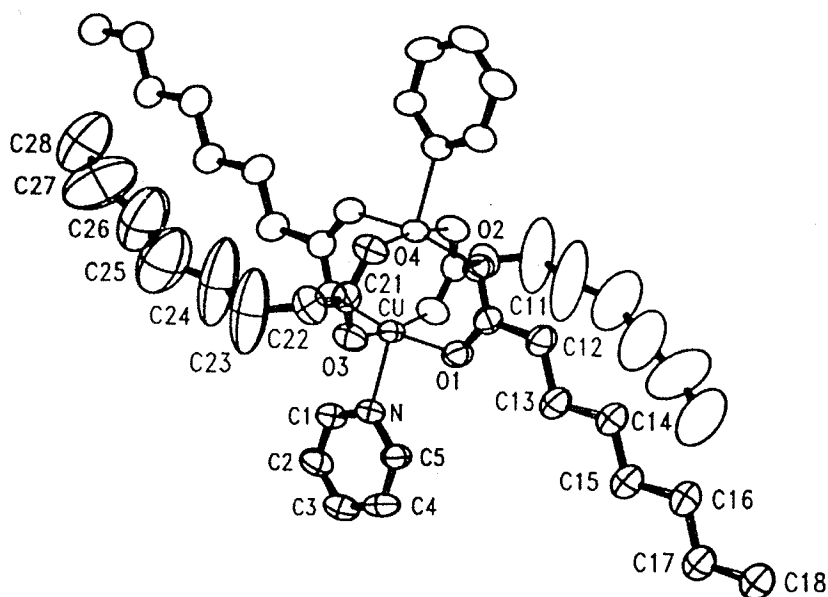


Slika 2: Štirje tipi mostov, ki jih tvorijo dvovezni karboksilatni ligandi(1).

Mnogokrat pa strukture karboksilatnih kompleksov razvrščamo v različne skupine glede na število kovinskih atomov v eni molekuli spojine. Molekule karboksilatov so lahko enojedrne, kar pomeni, da vsebujejo samo en atom kovine (sl. 3), zelo pogosto pa so tudi dvojedrne (sl. 4) ali večjedrne. Večjedrni kovinski karboksilati imajo lahko izolirane večjedrne molekule, ali pa so kovinski atomi med seboj povezani v polimere z verižno, plastovito ali tridimenzionalno strukturo.



Slika 3: Enojedrna molekula spojine $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}_8\text{H}_{17})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})$ (2).



Slika 4: Dvojedrni kompleks $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2^{(2)}$.

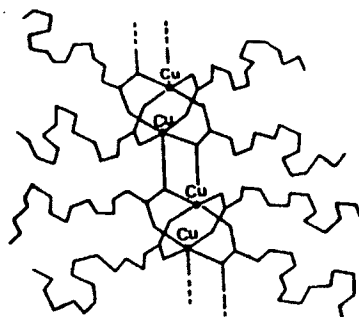
Lastnosti in uporaba kovinskih karboksilatov

Kemijske in fizikalne lastnosti karboksilatov so odvisne od vrste kovinskega atoma, karboksilatnega liganda, elektrondonorskih ligandov, ki so vezani na kovinski atom, kakor tudi od strukture spojine. Verjetno največje število karboksilatov uporabljamo na osnovi tistih lastnosti, ki jih določa narava kovinskega kationa. To pa ne pomeni, da vrsta karboksilatnega aniona ni pomembna. Tako je npr. industrijsko pomembnih kar 15 - 20 različnih aluminijevih karboksilatov, ki jih, glede na vrsto vezanega karboksilatnega liganda uporabljamo za popolnoma različne namene⁽¹⁾.

Mnogo kovinskih karboksilatov predstavlja katalizatorje pri sintezi organskih spojin. Karboksilati se uporabljajo kot vodoodbojna sredstva, maziva, PVC stabilizatorji, sušilna sredstva ali sikativi v proizvodnji barv, itd⁽¹⁾.

V zadnjem času potekajo intenzivne raziskave dvojedrnih kovinskih mil⁽³⁾. Nekatera od teh mil pri segrevanju tvorijo termotropno tekočokristalno fazo. Molekule spojin so sestavljene iz polarnih jeder,

ki jih obkrožajo dolge alkilne verige (sl. 5). Pri segrevanju verige nad določeno temperaturo "izgubijo" strukturo, zaradi intenzivnih termičnih nihanj se ti deli molekul obnašajo kot tekočina, jedra pa obdržijo prvotno strukturo. Nastanejo t. i. diskasti tekoči kristali. Fazni prehod je povezan s spremembami lokalne strukture, mrežne simetrije in različnih fizikalnih lastnosti. Močno se spremeni magnetna susceptibilnost. Omenjene lastnosti omogočajo raznovrstno uporabo bakrovih karboksilatov z višjimi karboksilnimi kislinami npr. za optične preklopnike, molekularne žice ali gelska vlakna.



Slika 5: Shematski prikaz strukture bakrovega mila⁽³⁾.

Zelo pomembna pa je seveda tudi biološka aktivnost kovinskih karboksilatov. Dobro je znano fungicidno delovanje ionov nekaterih kovin prehoda. Fungitoksičnost kovinskih kationov pada po naslednjem vrstnem redu: $Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Ni > Pb > Co > Zn > Fe > Ca$ ⁽⁴⁾. Fungicidno delujejo tudi karboksilne kisline^(5,6), fungicidnost kovinskih karboksilatov pa je v primerjavi s fungicidnostjo posameznih komponent še izrazitejša. Bakrov naftenat se tako za zaščito lesa uspešno uporablja že več kot petdeset let⁽⁷⁾. To je pravzaprav zmes spojin bakra z alkiliranimi ciklopentanskimi in cikloheksanskimi karboksilnimi kislinami. Naftenske kisline v novejšem času nadomeščajo zmesi linearnih in razvejanih nasičenih alifatskih karboksilnih kislin z 8 - 10 ogljikovimi atomi. Kot primere kovinskih karboksilatov, ki se uporabljajo v poljedelstvu pa navajamo fungicida trifenilkositrov acetat ("fentin-acetat") in fenilživosrebrov acetat (PMA) ter herbicid natrijev trikloracetat⁽⁸⁾.

Pomembnost strukture kovinskih karboksilatov na njihovo biološko aktivnost ilustrirajo razlike v antitumorskem delovanju nekaterih bakrovih karboksilatov. Tako je npr. polimerni bakrov(II) acetilsalicilat

precej manj aktiven od monomolekularnih aduktov te spojine s piridinom ali dimetilsulfoksidom⁽⁹⁾.

Ob koncu bi omenili še topnost kovinskih karboksilatov, ki je z ekološkega stališča zelo pomembna. Če je le mogoče, želimo namesto organskih topil kot topilo uporabljati vodo. Žal pa so kovinski karboksilati z izjemo karboksilatov alkalijskih kovin v vodi večinoma netopni. Pomagamo si lahko z raztapljanjem kovinskih karboksilatov v vodnih raztopinah amoniaka. Na tej osnovi so ponekod v tujini že naprodaj zaščitna sredstva za les⁽¹⁰⁾.

Viri

- (1) Mehrotra, R. C./ Bohra, R. Metal Carboxylates.- London, Academic Press Inc., 1983, 396 s.
- (2) Petrič, M. Sinteza, karakterizacija in biološka učinkovitost karboksilatov bakra z višjimi maščobnimi kislinami in njihovih derivatov.- Doktorska disertacija. Ljubljana, FNT, Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1994, 108 s.
- (3) Marchon, J. C./ Maldivi, P./ Giroud, A. M./ Guillon, D./ Ibn-Elhaj, M./ Skoulios. Transition Metal Soaps: Composite Inorganic-organic Materials for Columnar Liquid Crystals and Gels.- V knjigi: Nanostructures Based on Molecular Materials. Ed. Göpel, W./ Ziegler, Ch., Weinheim, VCH, 1992, s. 285 do 291.
- (4) Eaton, R. A./ Hale, M. D. C. Wood. Decay, pests and protection.- London, Chapman & Hall, 1993, s. 326.
- (5) Schmidt, E. L. Influence of aliphatic acids on spore germination of wood decay fungi.- IRG/WP Document No: 2224 (1984).
- (6) Ismail, S./ Smith, E. J./ Baecker, A. A. W. The use of propionic acid to prevent *Pinus patula* biodeterioration during outside chip storage in Zululand.- IRG/WP Document No: 3531 (1989).
- (7) Hilditch, E. A./ Sparks, C.R./ Worringham, J. H. M. Further developments in metallic soap based wood preservatives.- Rec. B.W.P.A. Annual Convention (1983).

- (8) Perkow, W./ Ploss, H. Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel.- 3. Auflage. Berlin und Hamburg, Verlag Paul Parey, 1993.
- (9) Sorenson, J. R. J. The Anti-inflammatory Activities of Copper Complexes.- V knjigi: Metal Ions in Biological Systems. 14. Ed. Siegel, H., New York, Marcel Dekker Inc., 1982, s. 77 do 124.
- (10) Richardson, B. A. Wood Preservation.- Second edition. London, E&FN Spon, An Imprint of Chapman & Hall, 1993, s. 137