

УДК 678.664:661.01:66.096.4:678.01:543.421

Металовмісні модифікатори для координаційного структурування *in situ* полімерних систем

Н.В. Козак

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна. E-mail: kozaksmalt@ukr.net

*Розглянуто комплекси перехідних металів: моно-, бі- та гетерополііонні хелатні сполуки міді, нікелю, цинку, кадмію, полііонні поверхневі комплекси міді, реакційноздатні функціоналізовані мідь- і нікельвмісні прекурсорні як активні координаційні модифікатори полімерних систем *in situ*. Основну увагу приділено комплексам, що містять парамагнітні іони, оскільки їх наявність дає змогу використовувати метод ЕПР для аналізу стану іона металу як у ізольованому модифікаторі, так і безпосередньо у координаційному центрі структурування полімеру. Методами електронної і радіоспектроскопії вивчені координаційно ненасичені комплекси Cu^{2+} , утворені на поверхні неорганічних та органічних полімерних адсорбентів. Для функціоналізованих хелатних комплексів металів, виходячи з аналізу їхньої реакційної здатності, запропоновано отримання біметаловмісних полімерів на основі одночасної полімеризації мідь- і нікельвмісних прекурсорів з приблизно однаковою реакційною здатністю.*

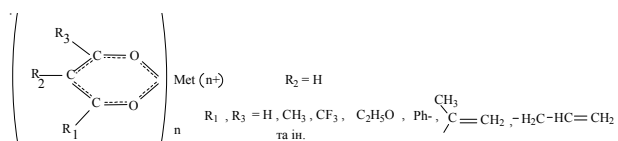
Ключові слова: координаційні сполуки перехідних металів, комплексоутворення, ЕПР, електронна спектроскопія.

Характерна особливість металовмісних координаційних сполук – їхня висока здатність до комплексоутворення. Це привертає увагу до таких сполук, як до активних агентів, здатних до хімічного та/або фізичного модифікування структури і властивостей полімерної матриці *in situ*.

Як було показано у [1–4], шляхом фізичної модифікації полімерів *in situ* малими добавками розглянутих хелатних координаційних сполук металів можна до 10 мН/м змінювати поверхневий натяг поліуретанів і досягати покращення компатибілізації несумісних компонентів у напів-ВПС. При збільшенні кількості іонних центрів і незвичній координації металів з лігандами для гетерополіядерних координаційних модифікаторів у лінійних і сітчастих поліуретанах *in situ* формуються гетерогенності складної будови та значно більшого розміру, а також змінюється питомий об'ємний опір у межах 2–3 порядків [1, 2]. Утворення донорно-акцепторних координаційних зв'язків функційних груп реагентів і макроланцюга при комплексоутворенні зі сполукою металу *in situ* має вирішальний вплив на структурування полімерної матриці та істотно залежить від симетрії координаційної сполуки і характеру її взаємодії з макролігандом.

Координаційні сполуки металів хелатної будови.

β -дикетонати перехідних і рідкісноземельних металів – широко відомі координаційні сполуки хелатної будови. Найбільш повна інформація про них подана в монографіях та оглядах [5–7].



У таких сполуках іон металу уже перебуває в оточенні органічних лігандів, що є сприятливим фактором для кращої сольватації комплексу в органічній полімерній матриці при модифікуванні.

В роботах [1–3] показано, що іммобілізація в поліуретані *in situ* від 1 до 5 % мас. таких моноіонних координаційних сполук (ацетилацетонати кобальту $Co(acac)_3$, хрому $Cr(acac)_3$, заліза $Fe(acac)_3$, міді $Cu(acac)_2$, нікелю $Ni(acac)_2$, трифторацетилацетонату міді $Cu(3facac)_2$, трет-бутил-фторпропіл-2,4-діонату європію $Eu(fod)_3$, етилацетоацетату міді $Cu(eaac)_2$ та ін.) дає змогу отримувати полімери різної топології з новою структурною організацією та новими спеціальними властивостями у порівнянні з безметалними системами. Цей ефект зумовлений утворенням комплексів сполуки металу з функційними групами полімеру, який формується за їх наявності. Лабільний характер координаційного зв'язку «сполука металу – макромолекула» і наявність у поліуретані декількох центрів комплексоутворення з різною електронно-донорною здатністю проявляється також впливом наявності координаційних модифікаторів на зміну властивостей полімеру з часом і високою чутливістю процесу взаємодії модифікатора з полімером до умов

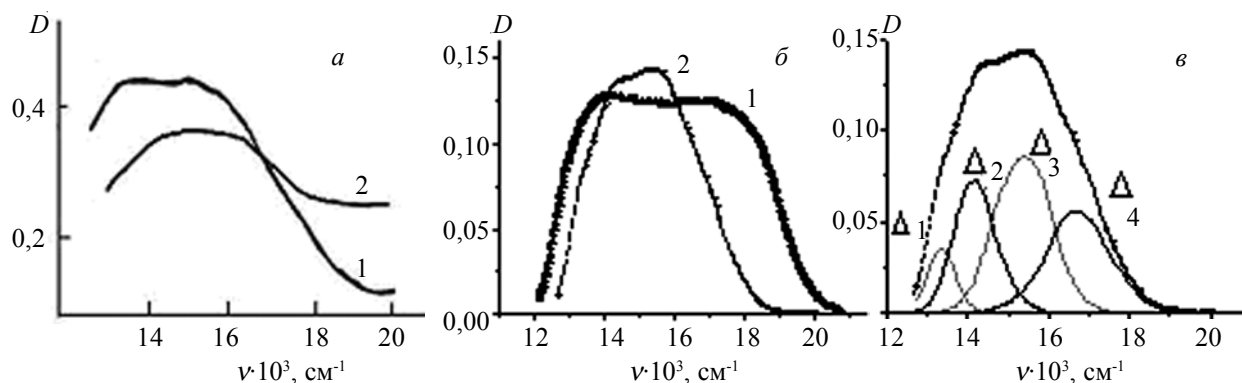


Рис. 1. Смуги *d-d*-переходів іона міді у Cu(еасас)_2 : а – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчин у 1,4-діоксані (1) та у ЛПУ з подовжувачем ланцюга 1,4 бутандіол (2); б – полікристалічний зразок (1) та у ЛПУ з подовжувачем ланцюга діетиленгліколь (2); в – гаусові компоненти розкладу для смуги поглинання у ЛПУ з подовжувачем ланцюга діетиленгліколь

формування матриці [2, 4, 8, 9].

Крім того, β -дикетонати Cu^{2+} являють інтерес і як нові спінові зонди, чотириккомпонентні спектри ЕПР яких чутливі до утворення міжмолекулярних комплексів і залежать від природи та симетрії найближчого оточення іона металу. Для аналізу стану іона Cu^{2+} крім ЕПР-спектроскопії використовується також електронна спектроскопія [10].

На рис. 1 наведені типові електронні спектри поглинання Cu(еасас)_2 у середовищах ізольованого комплексу, розчинника та лінійних поліуретанів (ЛПУ).

Поглинання хелатними сполуками Cu^{2+} випромінювання у видимій області спектра пов'язане з *d-d**-переходами в іоні міді. Спектри поглинання Cu(еасас)_2 складаються із широкої гаусової смуги поглинання з максимумом 15000 cm^{-1} , характерної для кисневого оточення іона Cu^{2+} . Збереження смуг *d-d**-переходів β -дикетонатів металів у модифікованих ПУ свідчить про те, що при включенні в полімерну матрицю вони не руйнуються. Зміна інтенсивності і форми смуги поглинання, пов'язаної з *d-d**-переходами в іоні Cu^{2+} , при іммобілізації модифікатора у ЛПУ, вказує на зміну характеру комплексоутворення Cu(еасас)_2 у поліуретановій (ПУ) матриці в порівнянні з розчинником та ізольованим комплексом.

Вплив комплексоутворення в полімері на енергії *d-d*-переходів для використаних сполук міді ілюструють дані табл. 1, в якій наведено положення максимумів гаусових компонент 4-компонентного розкладу смуги *d-d*-переходів в електронних спектрах дифузного відбиття (ЕСДВ) та у розчиннику для Cu(еасас)_2 .

Таблиця 1. Положення максимумів гаусових компонент розкладу смуги *d-d*-переходів

Система	ν, cm^{-1}			
	Переходи в площині кільця		Аксіальні переходи	
	$\Delta^1 (d_{z^2} \rightarrow d_{xy})$	$\Delta^2 (d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy})$	$\Delta^3 (d_{xz} \rightarrow d_{xy})$	$\Delta^4 (d_{yz} \rightarrow d_{xy})$
Cu(еасас)_2^*	13180	14330	16580	18500
ЛПУ-Cu	13490	14460	15720	17080

*) електронний спектр дифузійного відбиття (ЕСДВ)

Гетерополіядерні металоорганічні комплекси.

Якщо хелатні комплекси металів типу β -дикетонатів вивчені достатньо детально і були використані як для модифікування, так і для зондування полімерних систем [1, 4, 8, 10], то гетерометалічні та олігометалополімерні комплекси до останнього часу були практично невідомі як модифікатори. Для таких комплексів часто характерна незвична координація металів з лігандами. Вони цікаві як модифікатори полімерної матриці, оскільки можуть приводити до формування матеріалів з новими, несподіваними властивостями [1, 2]. Крім того, порівняння властивостей полімерів, модифікованих моно-, бі- та поліметаловмісними комплексами дає змогу оцінити вплив кількості іонних центрів у модифікаторі на властивості полімеру.

Далі розглянуто біметалічні (Cu-Zn, Cu-Cd) комплекси, синтезовані прямим „амонійним” методом на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Національного університету ім. Т. Шевченка (м.Київ), і полііонні металоорганічні комплекси на поверхні неорганічних та органічних полімерних адсорбентів.

Гетерополіядерні металоорганічні комплекси, що поєднують у собі декілька іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} та інших металів у кристалічному стані мають поліядерну молекулярну, катіонно-аніонну будову [11–14].

Оптимізація геометричних параметрів поліядерних ізольованих комплексів методом молекулярної механіки з використанням потенціалу Леннарта-Джонса в параметричному методі ММ2 дає змогу оцінити молекулярні характеристики таких комплексів (відстані

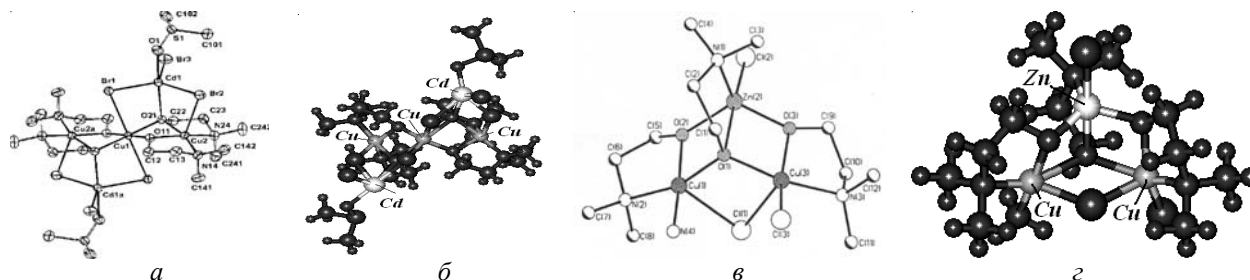


Рис. 2. Кристалічна (а, в) [11, 12] та оптимізована (б, г) будова гетерополімерних комплексів $[Cd_2Cu_3Br_6(Me_2Ea)_4(dmsO_2)]$ (а, б) і $[Cu_2Zn(NH_3)Br_3(Me_2Ea)_3]$ (в, г)

іон металу – донорний атом кисню або азоту та відстані метал – метал) на емпіричному рівні у порівнянні з кристалографічними даними. Оптимізовані геометричні параметри наведені у табл. 2.

Порівняння отриманих молекулярних геометричних параметрів з відповідними кристалічними величинами (наведеними в табл. 2 у дужках) показує незначне зменшення відстаней між атомними центрами у металовмісних поліедрах в ізольованих молекулах. Наприклад, середні відстані в комплексі $[Cd_4Cu_2Cl_6(Me_2Ea)_6(H_2O)_2]$ молекулярні та кристалічні становлять для r_{Cu-O} 1,88 і 1,94 Å відповідно, а для r_{Cu-N} 1,9 і 2,0 Å відповідно. Отримані результати з урахуванням можливих відмінностей молекулярної і кристалічної структури комплексів, а також точності моделювання структури з використанням молекулярної механіки цілком задовільні.

Для подальшого аналізу нами були вибрані біметалічні комплекси, які містять іони Cu^{2+} . Найявністю парамагнітних іонів Cu^{2+} – додаткова перевага обраних комплексів, оскільки дає змогу використовувати для їх дослідження метод ЕПР і отримувати інформацію безпосередньо з координаційного центру структурування полімеру.

На рис. 3 наведені спектри ЕПР порошкоподібних зразків розглянутих комплексів, зняті за температури 298 К.

Вигляд спектрів ЕПР подібний для всіх досліджених гетерополімерних комплексів. Вони мають виразну анізотропію форми, надтонку структуру (НТС) в області g_{\parallel} , характерні для тетрагональних комплексів міді. Для більшості спектрів спостерігається значне

уширення компонент тонкої структури спектрів і суперпозиція сигналів від двох типів комплексів. Розраховані параметри спектрів (g_{\parallel} і константи НТС A_{\parallel}) лежать для Cu-Cd комплексів у межах: g_{\parallel} від 2,25 до 2,31 та A_{\parallel} від $165 \cdot 10^{-4}$ до $152 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ відповідно. Такі параметри характеризують хімічне оточення іона Cu^{2+} у досліджених комплексах як киснево-азотне, що має конфігурацію октаедра, а суперпозиція сигналів може вказувати на існування в комплексах іонів Cu^{2+} з нееквівалентним оточенням.

На рис. 3 наведена типова ДСК термограма для біметалевих комплексів, які містять галогенові містки в поліедрі. Хід кривих ДСК для цих комплексів характеризується інтенсивними тепловими ефектами у вузькому температурному інтервалі від 440 до 480 К, які можна пов'язати з дегалогенізацією. На користь такого пояснення свідчить також відсутність подібних ефектів на термограмах біметалевих гетерополімерних комплексів, що не містять галогенових містків.

Комплекси перехідних металів, отримані на поверхні неорганічних (силікагелі) та органічних полімерних (хітозан) адсорбентів, як правило, координаційно ненасичені щодо прищеплених лігандів. Це робить цікавим дослідження таких наповнювачів з іммобілізованими на поверхні комплексами металів як координаційно активних модифікаторів полімерних систем *in situ*.

Комплекси міді на поверхні хімічно модифікованих силікагелів.

Особливості утворення комплексів Cu^{2+} на поверхні змішанолігандних хімічно модифікованих силікагелів досліджували методами ЕПР та електронної

Таблиця 2. Молекулярні геометричні параметри, оптимізовані з використанням методу ММ2, для ізольованих гетерополімерних комплексів металів

Іони металів у комплексах	$Cu_2Zn-NCS$ [13]	Cu_2Zn-Br [13]	Cu_2Cd_4 [14]	Cu_3Cd_2 [11]
r_{Cu-O} , Å	1,80	2,20/1,80	1,88 (1,94)	2,20/1,80 (1,96)
r_{Cu-N} , Å	1,90	1,90	1,90 (2,05)	1,90
r_{Cu-Cu} , Å	3,20	3,88	8,01	3,14
r_{Cu-Cd} , Å	-	-	3,00 (3,39)	4,20
r_{Cu-Zn} , Å	2,80	3,13	-	-
r_{Cd-O} , Å	-	-	2,10	2,10/2,50 (2,37/2,50)
r_{Zn-O} , Å	1,95	1,90	-	-

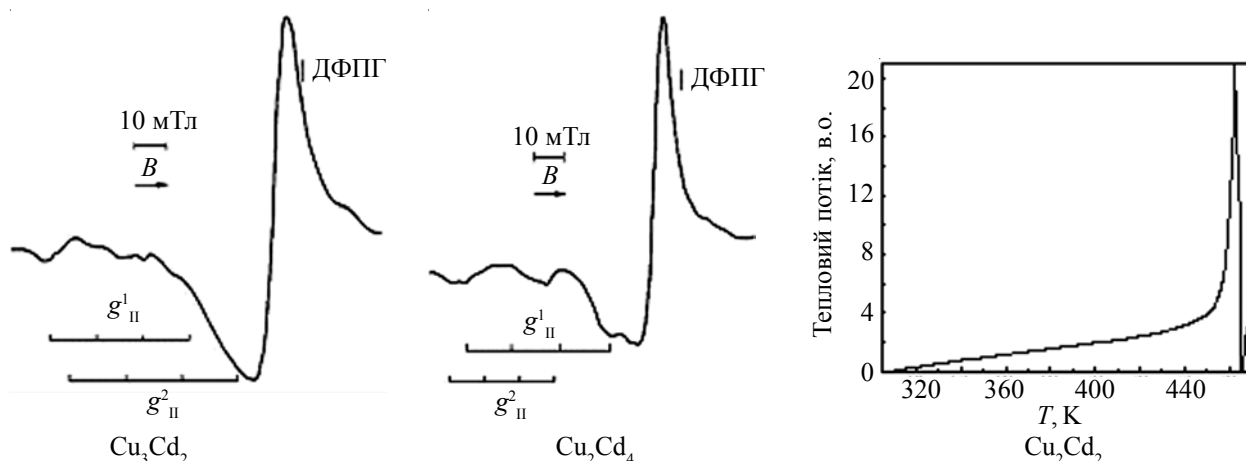


Рис. 3. Спектри ЕПР ізольованих комплексів і типова термограма для Cu-вмісних біметалевих комплексів

спектроскопії у видимій області для систем, які містять одночасно за різного мольного співвідношення амінопропільні або етилендіамініні та меркаптопропільні або пропільні групи, ковалентно зв'язані з поверхнею силікагеля. На рис. 4 наведені типові електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) комплексів Cu^{2+} на поверхні хімічно модифікованих силікагелів за різних співвідношень прищепленого ліганда та сорбованого металу.

В електронних спектрах відбиття поверхневих комплексів Cu^{2+} смуга $d-d$ -переходів є суперпозицією сигналів від комплексів різного складу. Спектри поверхневих комплексів Cu^{2+} , отриманих як із сульфатних, так і хлоридних розчинів мідних солей мають однаковий характер, що вказує на розташування хлорид- і сульфат іонів у зовнішній сфері та на входження молекул води в координаційну сферу іона Cu^{2+} .

Базуючись на наближенні поля лігандів, у відповідності з правилом середнього оточення, частота смуги $d-d$ -переходів зростає при збільшенні різниці сили поля, що створюється лігандами, розташованими на осі симетрії. Для азотовмісних аквакомплексів Cu^{2+}

збільшення сили поля, що створюється лігандами, супроводжується зміщенням смуги поглинання від 13500 см^{-1} (800 нм) до 17000 см^{-1} (600 нм) для аміачних комплексів $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}$ і від 14500 до 18000 см^{-1} для етилендіамінових комплексів $\text{Cu}(\text{en})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-2n}$ при зростанні n від 1 до 4 [15].

В отриманих електронних спектрах можна виділити дві смуги $d-d$ -переходів в області хвильових чисел λ_{max} , рівних 670–680 і 630 нм, які відповідають координації Cu^{2+} з двома та трьома аміногрупами відповідно. Інтенсивність поглинання, відповідно, і концентрація, комплексів різного складу зменшується в ряду: $\text{Cu}^{2+}(2\text{N},2\text{O}) \gg \text{Cu}^{2+}(3\text{N},\text{O}) > \text{Cu}^{2+}(4\text{N})$. Зі збільшенням часу (t) експонування сорбента у розчині відбувається процес перегрупування координаційних зв'язків і перерозподілу комплексів від стерично більш доступних ($t=10$ хв.) до енергетично більш вигідних ($t=24$ год.). Зі збільшенням концентрації іонів металу на поверхні силікагелю після вичерпання доступних для оптимального комплексоутворення донорних груп поверхні частка енергетично менш вигідних комплексів Cu^{2+} знову зростає.

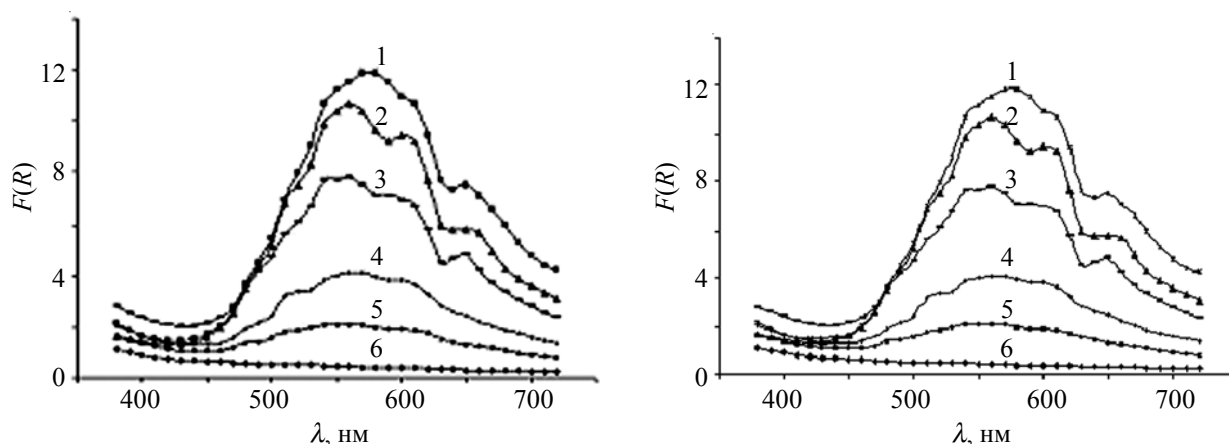


Рис. 4. Спектри ЕСДВ сорбатів Cu^{2+} на поверхні хімічно модифікованих етилендіамінопропільних силікагелів з різним вмістом іонів міді: 20 (1); 18 (2); 11 (3); 7 (4); 4 (5); 0,4 мг на 1г сорбенту (6); а – CuSO_4 ; б – CuCl_2

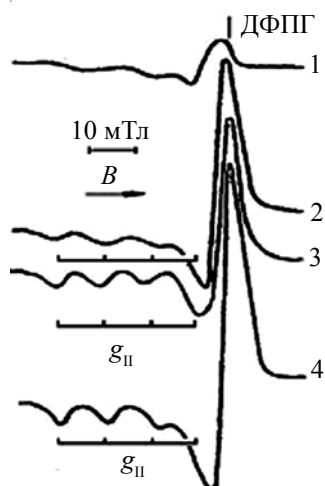


Рис. 5. Спектри ЕПР комплексів Cu^{2+} на поверхні силікагелів з амінопропілними групами: N/SН= 0,28/0,54 (1); N/SН=0,5/0,5 (2); N/SН=0,8/0,2 (3); N/SН= 1/0 (4)

Дані електронної спектроскопії корелюють з результатами методу ЕПР. Спектри ЕПР комплексів Cu^{2+} , утворених на поверхні моно- і білігандних силікагелів, характеризуються анізотропією та наявністю надтонкої структури сигналу в області паралельної компоненти g -фактора. Така форма спектра характерна для комплексів Cu^{2+} з тетрагональною симетрією. На рис. 5 наведені спектри ЕПР поверхневих комплексів Cu^{2+} . В табл. 3 наведені розраховані значення електронно-спінових параметрів іона Cu^{2+} в цих комплексах.

Отримані величини електронно-спінових параметрів $g_{||}$, g_{\perp} , g_0 , $A_{||}$ характерні для поверхневих комплексів складу $\text{Cu}(2\text{N},2\text{O})$ [16, 17]. При збільшенні заповнення поверхні носія іонами Cu^{2+} не спостерігається помітної зміни складу та будови комплексів Cu^{2+} на поверхні, що вказує на незначну частку комплексів складу $\text{Cu}(3\text{N},\text{O})$ та $\text{Cu}(4\text{N})$.

Як видно з даних табл. 3, отримані значення $g_{||}$, g_{\perp} , g_0 і $A_{||}$ мало змінюються і при зміні концентрації амінопропілних груп на поверхні білігандних силіка-

гелів, що свідчить про збереження складу поверхневих комплексів Cu^{2+} з амінопропілними групами і корелює з даними електронної спектроскопії. Монотонне зростання константи НТВ при зменшенні концентрації амінопропілних груп можна пояснити зменшенням електронно-донорної здатності ліганда, що приєднується по п'ятому координаційному місцю іона Cu^{2+} . У зразках з меншою концентрацією амінопропілних груп по п'ятому координаційному місцю координується переважно кисень.

З розрахованих параметрів також видно, що не відбувається утворення на поверхні розглянутих силікагелів тіо- (4S) або змішанолігандних (N, S) комплексів Cu^{2+} , для яких $g_{||}$ набуває значення від 2,085 до 2,150, згідно з [17–20]. Формування комплексів Cu^{2+} тільки за участю азоту (дані ЕПР) і Cu^{1+} тільки за участю сірки (дані люмінесцентного аналізу [21]) і відсутність змішаних N, S-комплексів можна пояснити наявністю просторового розділення етилендіаміно- і меркаптопропілних груп на поверхні досліджених силікагелів.

Комплекси міді на поверхні хітозану.

Хоча дослідженню будови комплексів Cu^{2+} на поверхні хітозану присвячені численні публікації [22–25], однак єдиної думки щодо будови та симетрії подібних комплексів у них не існує. Значною мірою це зумовлено наявністю на поверхні хітозану декількох центрів комплексоутворення різної природи та різними умовами синтезу.

На рис. 6а наведені електронні спектри дифузійного відбиття мідних комплексів хітозану [25]. В ЕСДВ комплексів Cu^{2+} з хітозаном спостерігається широка смуга $d-d$ -переходів в області хвильових чисел $\lambda_{\text{max}} = 670\text{--}680$ нм (14000 cm^{-1}), інтенсивність якої збільшується пропорційно вмісту іонів Cu^{2+} , а положення не змінюється. Ця смуга може відповідати координації Cu^{2+} з двома аміногрупами.

Враховуючи, що для азотовмісних аквакомплексів Cu^{2+} збільшення сили поля, що створюється лігандами, супроводжується зміщенням смуги поглинання у короткохвильову область, а симетрія оточення іона

Таблиця 3. Параметри спектрів ЕПР комплексів Cu^{2+} , що утворюються на поверхні білігандних амінопропілних-меркаптопропілних та етилендіамінопропілних-меркаптопропілних силікагелів

Ковалентно закріплені ліганди	Концентрація лігандів, N : SH	Кількість Cu^{2+} , ммоль/г сорбенту	$g_{ }$	g_{\perp}	g_0	$A_{ } \cdot 10^{-4}$, cm^{-1}
-(CH ₂) ₃ NH ₂	0,88 : 0,00	0,006–0,30	2,260	2,047	2,118	177
	0,17 : 0,00	0,006–0,06	2,253	2,048	2,116	177
-(CH ₂) ₃ NH ₂ -(CH ₂) ₂ CH ₃	0,57 : 0,00	0,006–0,27	2,251	2,041	2,111	177
	0,20 : 0,00	0,006–0,14	2,254	2,047	2,111	177
-(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	0,70 : 0,00	0,016–0,23	2,199	2,033	2,088	180
-(CH ₂) ₃ SH -(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	0,78 : 0,19	0,016–0,47	2,200	2,037	2,091	179
	0,51 : 0,50	0,016–0,49	2,202	2,038	2,092	180
	0,28 : 0,54	0,016–0,60	2,206	2,040	2,095	180

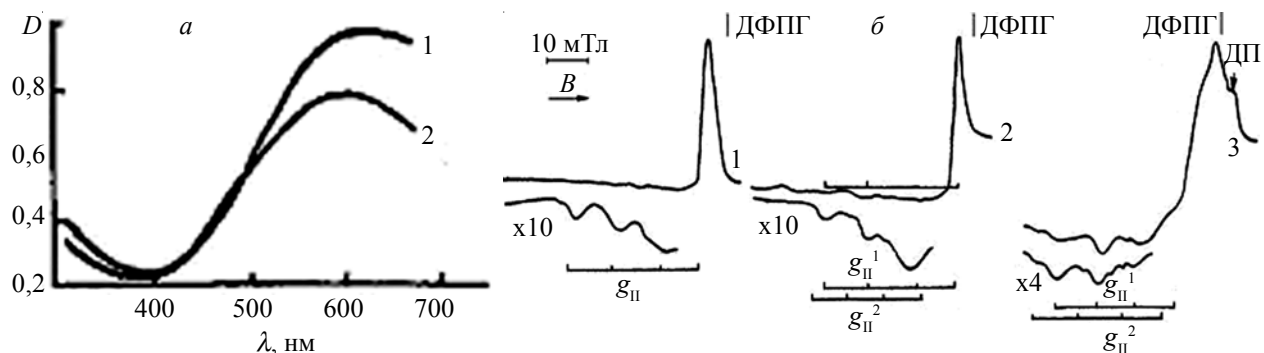


Рис. 6. Спектри комплексів Cu^{2+} на поверхні хітозану за різного співвідношення метал:ліганд. Спектри ЕСДВ (а) за співвідношення 1,0:9,3 (1) і 1:2 (2); спектри ЕПР (б) за співвідношення $C_L:C_{Cu}$ 45:1 (1); 15:1 (2); 1:142 (3)

Cu^{2+} і порядок розташування електронних рівнів зумовлені тетрагональним і тригональним викривленням октаедричної структури, та порівнюючи отримані ЕСДВ досліджених нами мідних комплексів хітозану з даними [15, 19] можна зробити висновок, що на поверхні досліджених хітозанів переважаючий комплекс має склад $\text{Cu}(2N, 2O)$ з тетрагональною симетрією.

При варіюванні кількості іонів Cu^{2+} на поверхні хітозану у вивченому інтервалі концентрацій інтенсивність смуги 14400 см^{-1} збільшується пропорційно вмісту іонів Cu^{2+} при незмінному її положенні в комплексах, що вказує на незмінність складу комплексу.

Спектри ЕПР для комплексів Cu^{2+} на поверхні хітозану, зняті для зразків різної дисперсності та різного ступеня деацильовання при варіюванні співвідношення $\text{Cu}:L$, наведені на рис. 6б, розраховані параметри подані в табл. 4.

Спектри ЕПР комплексів Cu^{2+} , утворених на поверхні досліджених зразків, характеризуються асиметричною формою, анізотропією та наявністю надтонкої структури сигналу в області g_{II} . Форма ліній та отримані значення параметрів спектрів характерні для координаційних комплексів Cu^{2+} тетрагональної будови. Розраховані зі спектрів параметри g_{II} і A_{II} відповідають комплексам з хелатним вузлом (2N, 2O). Вони також близькі і до величин, характерних для комплексів Cu^{2+} з 4 атомами азоту [19, 20].

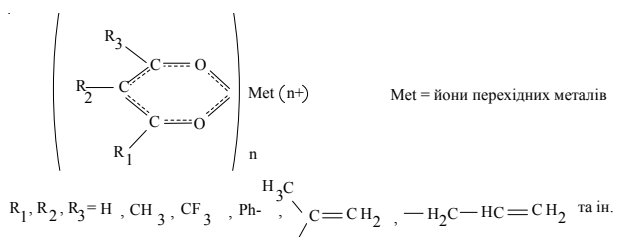
Розташування атомів азоту і кисню на глюкопіранозному кільці та дані ЕСДВ, а також ступінь виділення смуги додаткового поглинання (ДП) у спектрах

ЕПР дають змогу віддати перевагу тетрагональній симетрії комплексів Cu^{2+} на поверхні хітозану з вузлом складу (2N, 2O) транс-будови [15, 20].

Варіювання співвідношення іон металу:ліганд практично не впливає на значення параметрів спектрів ЕПР комплексів Cu^{2+} на поверхні хітозану, що вказує на незмінність складу утворених комплексів. Варто зауважити, що при зростанні мольного співвідношення $\text{Cu}:L$ у спектрах ЕПР можна виділити сигнали поглинання двох комплексів (рис. 6). Зі збільшенням значень $\text{Cu}:L$ після вичерпання доступних для оптимального комплексоутворення донорних груп поверхні частка комплексів з викривленою геометрією може зростати. Так, для хітозану зі ступенем деацильовання 92 за $C_M:C_L > 1:15$ крім комплексу з g_{II} від 2,224 до 2,228 та $A_{II} = 174 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ з'являються смуги комплексу з $g_{II} = 2,315$ та $A_{II} = 151 \cdot 10^{-4}\text{ см}^{-1}$. Такі параметри характерні для комплексів Cu^{2+} з тетраедричним викривленням геометрії, а також для комплексів з аксіальною координацією сильних донорів по 5 і 6 координаційних місцях [15].

Функціоналізовані координаційні хелатні сполуки металів.

Комплекси металів хелатного типу – перспективні металовмісні мономери у випадку, коли один або два замісники містять ненасичений зв'язок або іншу реакційноздатну групу. Авторами [27] отримано і використано як мономери β -дикетонати перехідних металів, функціоналізовані ненасиченими замісниками.



Таблиця 4. Параметри ЕПР спектрів комплексів міді на поверхні хітозану

Зразок	$C_{Cu} : C_L$	g_{II}	$A_{II} \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$	
Хітозан	1:45	2, 223	174	
	1:15	I	2,223	174
		II	2,315	151
	1,0:12,5	I	2,229	174
		II	2,315	151
	1,0:9,3	I	2,229	174
		II	2,315	151

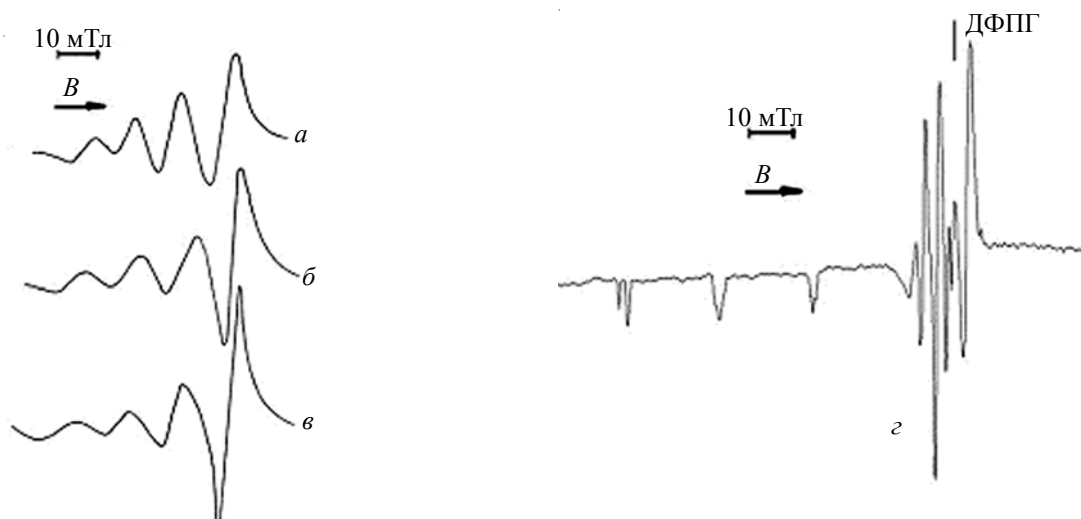


Рис. 7. Спектри ЕПР β -дикетонатів міді в суміші толуол: хлороформ (60:40) за температури 298 К: (а) – $\{-C(CH_3)=CH_2, H, CH_3-\}$; (б) – $\{-CH_2-CH_2-CH=CH_2, H, -CH_3-\}$; (в) – $\{-CH_3, -CH_2-CH=CH_2, -CH_3\}$ та 77 К (г) – $\{-CH_3, -CH_2-CH=CH_2, -CH_3\}$

Таблиця 5. Положення максимумів гаусових компонент 2-компонентного розкладу смуги $d-d$ -переходів для функціоналізованих комплексів міді

Система $\{R_1, R_2, R_3\}$	Δ_1 і Δ_2 $(d_z^2 \rightarrow d_{xy} \text{ і } d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}), \nu, \text{см}^{-1}$	Δ_3 і Δ_4 $(d_{xz} \rightarrow d_{xy} \text{ і } d_{yz} \rightarrow d_{xy}), \nu, \text{см}^{-1}$
$Cu(acac)_2 \{-CH_3, H, -CH_3\}$	15200	18800
$\{-C(CH_3)=CH_2, H, CH_3-\}$	15200	18500
$\{-CH_2-CH_2-CH=CH_2, H, -CH_3-\}$	14600	17800
$\{-CH_3, -CH_2-CH=CH_2, -CH_3\}$	15600	18800

смугами $d-d$ -переходів. У випадку двокомпонентних спектрів довгохвильова смуга може інтерпретуватись як результат перекривання смуг Δ_1 і Δ_2 і короткохвильова – як сума Δ_3 і Δ_4 [26]. Положення максимумів гаусових компонент двокомпонентного розкладу смуги $d-d$ -переходів для функціоналізованих комплексів Cu^{2+} наведені в табл. 5. Для порівняння наведено також параметри для ацетилацетонату міді.

Електронні спектри поглинання, а також ЕПР-спектри розглянутих функціоналізованих β -дикетонатів Cu^{2+} мають традиційний для ацетилацетонатів міді вигляд.

Спектри ЕПР функціоналізованих хелатів Cu^{2+} (рис. 7) мають вигляд, характерний для тетраедричних комплексів Cu^{2+} . У спектрах ЕПР засклованих розчинів за температури 77 К проявляється надтонка структура (НТС) від ядра міді ($I^{Cu} = 3/2$) в області паралельної та перпендикулярної орієнтації. Розраховані значення g_{\parallel} для комплексів лежать у межах від 2,251 до 2,300, а відповідні їм значення A_{\parallel} від $192 \cdot 10^{-4}$ до $171 \cdot 10^{-4} \text{см}^{-1}$; а значення g_{\perp} та A_{\perp} лежать у межах 2,045–2,059 і $15\text{--}26 \cdot 10^{-4} \text{см}^{-1}$ відповідно.

Оцінка стану подвійного зв'язку в замісниках і, відповідно, реакційної здатності ненасичених β -дикетонатів як мономерів була проведена в рамках МОЛКАО з використанням методу ZINDO/1 у наближенні 1/2 електрона. Оптимізацію геометричних

параметрів при пошуку локальних мінімумів повної енергії системи проводили за методом спряжених градієнтів Флетчера-Рівза з точністю до

$$\max \left| \frac{\partial E}{\partial x_i} \right|_{i=1,3} \leq 1 \text{ ккал/моль на } 1 \text{ \AA}. \text{ При моделюванні}$$

варіювалось положення ненасиченого замісника α - або γ , будова ненасиченого замісника – алільний або вінільний, а також центральний іон (Ni або Cu). Згідно із запропонованим у [28, 29] методом оцінки реакційної здатності кумульованих систем із закритими оболонками, розкриття ненасиченого зв'язку більш імовірно при заповненні нижньої вакантної (НВМО) орбіталі, будова якої залежить від конформації молекули і полярності її фрагментів.

Аналіз складу та будови граничних молекулярних орбіталей (ГРМО) β -дикетонатів Cu^{2+} або Ni^{2+} з вінільними замісниками в α -положенні хелатних кілець відмічає наявність реакційних центрів на $C=C$ -зв'язку на відміну від сполук з алільними замісниками в γ -положенні хелатних кілець, які не мають реакційних центрів на $C=C$ -зв'язку. Цим можна пояснити зниження реакційної здатності подвійного зв'язку в розглянутій системі. Крім того, НВМО β -дикетонатів міді та нікелю з вінільними α -замісниками мають вузол на $C=C$ -зв'язку, тобто заповнення цієї орбіталі

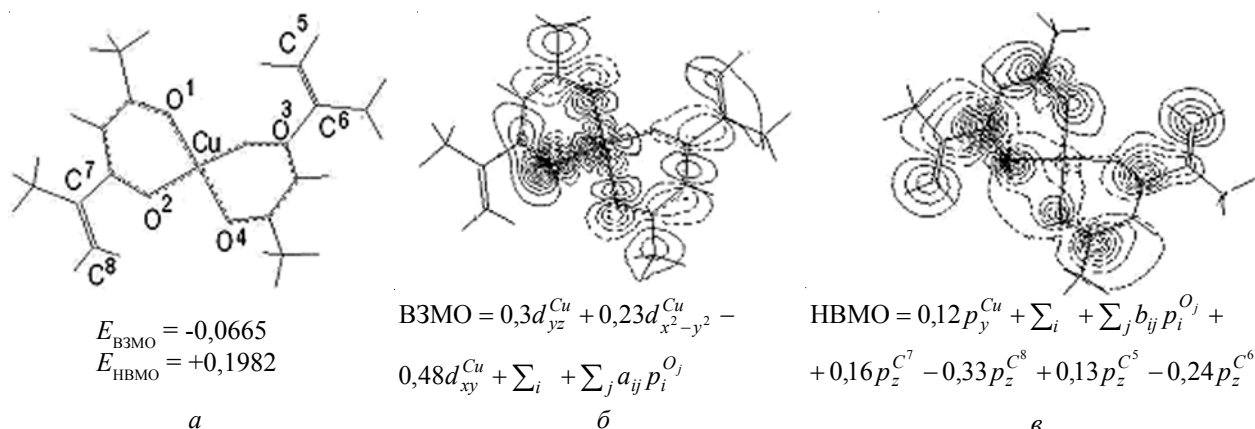


Рис. 8. Схематичне зображення (а), енергії (б) і склад ГРМО функціоналізованого хелатного комплексу міді з вінільними α -замісниками (в)

сприяє розкриттю подвійного зв'язку. Згідно з отриманими результатами, нікельвмісні мономери більш активні у порівнянні з мідьвмісними (рис. 8).

Цей результат узгоджується з експериментальними даними [27, 30].

Виходячи з отриманих даних, нікельвмісні хелатні комплекси більш перспективні як мономерні прекурсори. З іншого боку, використання парамагнітних іонів Cu^{2+} дає змогу досліджувати стан іонів металу в таких системах методом ЕПР. Крім того, базуючись на зроблених оцінках реакційної здатності, можна запропонувати новий шлях отримання біметаловмісних полімерів на основі одночасної полімеризації Ni та Cu прекурсорів з приблизно однаковою реакційною здатністю, наприклад, хелатного комплексу Cu з вінільними α -замісниками і хелатного комплексу Ni з вінільними γ -замісниками або хелатного комплексу Cu з вінільними α -замісниками і хелатного комплексу Ni з вінільними α -замісниками.

Висновки.

- Кількість іонних центрів і симетрія сполуки металу можуть істотно впливати на характер її взаємодії з макролігандом та структурування полімеру. Порівняння моно-, бі- та поліметаловмісних комплексів дає змогу оцінити вплив кількості іонних

центрів модифікатора на утворення донорно-акцепторних координаційних зв'язків функційних груп реагентів і макроланцюга при комплексоутворенні зі сполукою металу *in situ*.

- Координаційна ненасиченість комплексів перехідних металів, утворених на поверхні неорганічних та органічних полімерних адсорбентів, і отримані дані про переважне утворення на поверхні модифікованого силікагелю або хітозану хелатних комплексів Cu^{2+} тетрагональної симетрії робить їх цікавими координаційно активними модифікаторами полімерних систем *in situ* та дає змогу успішно використовувати для їх опису результати досліджень на модельних системах з хелатними комплексами металів.

- Реакційна здатність функціоналізованих ненасиченими групами комплексів хелатів металів – перспективних металовмісних мономерів, залежить від електронної конфігурації іона металу, положення та типу замісника у хелатному циклі. Виходячи з аналізу реакційної здатності таких комплексів, можна запропонувати новий шлях отримання біметаловмісних полімерів на основі одночасної полімеризації Ni та Cu прекурсорів з приблизно однаковою реакційною здатністю.

Література

1. Nizelskii Yu., Kozak N. // *Macromolecular Sci. Part B: Phys.* - 2006. - V.46. - P. 97-110.
2. Kozak N., Lobko Eu. // *Polyurethanes. InTech.* – 2012. – P. 51-78.
3. Kozak N., Nizelskii Yu., Mnikh N., Shtompel V., Grischuk O. // *Macromolecular Symposia.* - 2006.-V.243.- P. 243-262
4. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Kozak N.V., Nizelskii Yu.N., Fainerman A.E. // *J. Polym. Mater.* – 1997. – 14, № 3. – P. 263-268.
5. Низельський Ю.Н. Каталитические свойства β -дикетонатов металлов – Киев : Наук.Думка, 1983. - 127 с.
6. Mehrotra R.C., Bohra R., Gaur D.P. *Metal β -diketonates and allied derivatives.* – Academic Press: London, 1978. – 382 p.
7. Нехорошков В.П., Камалов Г.Л., Желтвай И.И. и др. // *Координационная химия.* – 1984. – 10, Вып. 4. – С. 459 - 465.
8. Лунатов Ю.С., Козак Н.В., Низельский Ю.Н. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* - 1999.- 41, № 8. - С. 1308-1315.

9. Гаголкіна З.О., Лобко Є.В., Козак Н.В. та ін. // Полімер. журн. - 2012. - **34**, № 5. - С. 468-472.
10. Козак Н.В., Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С. и др. // Теор. и эксперим. химия - 2000. - **36**, № 2. - С. 90-95.
11. Vinogradova E.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N., et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 2002. - V. 22. - P. 4248-4252.
12. В.В. Скопенко, А.Д. Гарновский, В.Н. Козозей и др. Прямой синтез координационных соединений. - Киев: Вентури, 1997. - 176 с.
13. Kokozay V.N., Vassilyeva O.Yu. // Transition Metal Chemistry. - 2002. - Vol. 27. - P. 693-699
14. Vinogradova E.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // New J. Chem. - 2001. - V. 25. - P. 949-953.
15. Волченкова И.И. // Теорет. и эксперим. химия. - 1973. - **9**, № 5. - С. 627-634.
16. Филиппов А.П., Зятковский В.М., Карпенко Г.А. // Теорет. и эксперим. химия. - 1981. - **17**, № 3. - С. 363-371.
17. Burggraf L.W., Kendall D.S., Leyden D.E., Pern F.Y. // Anal.Chim.Acta. - 1981 - V. 129. - P. 19-27.
18. Kivelson D., Neiman R. // J.Chem.Phys. - 1961. - **35**, № 1. - P. 149-163.
19. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. - Москва : Наука, 1993. - 333 с.
20. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф. // Журн. структ. химии. - 1975. - **16**, № 6. - С. 1082-1096.
21. Трофимчук А.К., Кузовенко В.А., Козак Н.В., Лосев В.Н. // Журн. неорг. химии. - 2005. - **50**, № 3. - С. 424 - 430.
22. Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A et al. // Polymer. - 2002. - 43. - P. 1267-1276.
23. S Schlick // Macromolecules. - 1986. - **19**, № 1. - P. 192-195.
24. Еришов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Сухов П.Л. и др. // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. - 1992. - № 10. - С. 2305-2311
25. Кобилінський С.М., Рябов С.В., Козак Н.В. та ін. // Укр. хим. журн. - 2005. - **71**, № 1. - С. ???
26. Липатова Т.Э., Низельский Ю.Н. Успехи химии полиуретанов. - Киев: Наук. думка, 1972. - С. 214-244.
27. Волошановский И.С., Манаева Т.И., Шевченко О.В., Мамонтов В.П. // Журн. прикл. химии. - 2000. - **73**, № 2. - С. 283 - 287
28. Низельский Ю.Н., Козак Н.В., Липатова Т.Э. // Укр. хим. журн. - 1987. - **53**, № 7. - С. 772-777.
29. Kozak N.V., Nizelsky Yu.M. // Ukr. Polym. J. - 1994. - **3**, № 1-4. - P. 20-41.
30. Мовчан Т.И., Волошановский И.С., Помогайло А.Д. // Изв. Акад наук. Сер. хим. - 1993. - № 12. - С. 2060-2064.

Надійшла до редакції 6 травня 2014 р.

Металлосодержащие модификаторы для координационного структурирования *in situ* полимерных систем

Н.В. Козак

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Рассмотрены комплексы переходных металлов: моно-, би- и гетерополионные хелатные соединения меди, никеля, цинка, кадмия, полиионные поверхностные комплексы меди, реакционноспособные функционализированные медь- и никельсодержащие прекурсоры как активные координационные модификаторы полимерных систем *in situ*. Основное внимание уделено комплексам, содержащим парамагнитные ионы, поскольку их наличие позволяет использовать метод ЭПР для анализа состояния иона металла как в изолированном модификаторе, так и непосредственно в координационном центре структурирования полимера. Методами электронной и радиоспектроскопии изучены координационно-ненасыщенные комплексы Cu^{2+} , образованные на поверхности органических и неорганических полимерных адсорбентов. Для функционализированных хелатных комплексов металлов на основании анализа их реакционной способности предложено получение биметаллосодержащих полимеров на основе одновременной полимеризации медь- и никельсодержащих прекурсоров с приблизительно одинаковой реакционной способностью.*

Ключевые слова: координационные соединения переходных металлов, комплексообразование, ЭПР, электронная спектроскопия.

Metalcontaining modifiers for the coordination structuring of polymer systems *in situ*

N.V. Kozak

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine.

*The article deals with transition metal complexes: mono-, bi- and heteropolyionic chelate compounds of copper, nickel, zinc, cadmium, polyionic surface complexes of copper and functionalized copper - and nickel-containing precursors as active coordination modifiers of polymer systems *in situ*. The basic attention is given to complexes containing paramagnetic ion, because their presence allows the use of EPR for the analysis of metal ion state as in the isolated modifier and directly in the coordination center of the structuring polymer. Coordination unsaturated complexes of copper ($2+$), formed on the surface of inorganic and organic polymeric adsorbents are considered using electronic and radio spectroscopy. For functionalized metal chelates based on the analysis of their reactivity the way was suggested to obtain bimetalcontaining polymers via simultaneous polymerization of copper and nickel precursors with approximately the same reactivity.*

Keywords: transition metal coordination compounds, complexation, EPR, electron spectroscopy.