

УДК 541(24+49+64)

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ  
ПОЛИОКСИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ  
МАССЫ С  $\beta$ -ДИКЕТОНАТАМИ МЕДИ**

**Ворюпаева Н.Л., Низельский Ю.Н., Липатова Т.Э.**

Спектрофотометрическим методом в видимой и УФ-областях изучено комплексообразование этилацетоацетата меди с полиоксиэтиленгликолями ( $M=400-4000$ ). Комплексы имеют состав 1:1 и в комплексообразование вступают как атом меди, так и хелатное кольцо. С ростом ММ наблюдается тенденция к уменьшению констант устойчивости образующихся комплексов.

$\beta$ -Дикетонаты меди — эффективные катализаторы реакции формирования полиуретанов [1–5]. Известно, что гомогенный катализ  $\beta$ -дикетонатами меди реакции уретанообразования связан с образованием активных промежуточных комплексов катализаторов с реагентами [5]. Тем не менее в литературе мало сведений об особенностях строения, устойчивости и термодинамике образования таких промежуточных комплексов, необходимых для выявления влияния координации на реакционную способность реагентов-лигандов и понимания причин ускорения реакции  $\beta$ -дикетонатами. Сообщения о комплексообразовании  $\beta$ -дикетонатов с OH-содержащими олигомерными соединениями вообще отсутствуют.

В настоящей работе изучено комплексообразование  $\beta$ -дикетонатов меди на примере этилацетоацетата меди с полиоксиэтиленгликолями (ПЭГ) ( $M=400-4000$ ), являющимися гидроксилсодержащими компонентами реакции уретанообразования. Изучение комплексообразования олигомерных гликолей, имеющих в своем составе два вида электронодонорных групп (концевые гидроксильные и оксиэтиленовые фрагменты), представляет большой интерес, так как их электронодонорные свойства различны и это сказывается на их комплексообразующих свойствах [6].

В литературе имеются данные по комплексообразованию ПЭГ различной ММ с диэтилалюминийхлоридом [7], хлоридом ртути [8], галогенидами переходных металлов [9], солями щелочных металлов [10], парамагнитными сдвигающими реагентами [11]. Анализ [12] результатов взаимодействия макромолекулярных лигандов с соединениями металлов показывает, что молекулы гликолей своими функциональными группами вступают в химическое и донорно-акцепторное взаимодействие с соединениями металлов.

ПЭГ фирмы «Merck-Schuchard» очищали от следов металлов последовательной обработкой водно-метанольных растворов ПЭГ ионообменными смолами типов KPS и SBK фирмы «Bitterfeld» при нагревании (333 К) и перемешивании на роторном испарителе «Rotodest» в течение 20 ч. Затем отгоняли растворитель и очищенные таким образом ПЭГ сушили под вакуумом в тонком слое в токе сухого аргона при 333 К вымораживанием с абсолютным метанолом. Количество воды в осущенных образцах не превышало 0,02 вес.%.

Хлорбензол сушили прокаленным хлористым кальцием, затем дважды перегоняли над свежим гидридом кальция. Содержание воды составляло менее 0,01 вес.%. Метанол перегоняли, очищали от воды по стандартной методике [13]. Диоксан обрабатывали несколькими порциями едкого кали, водный слой отделяли, после чего кипятили в течение 12 ч над гранулированным едким кали, затем над металлическим натрием и отгоняли над натрием при 374 К. Количество воды составляло менее 0,01 вес.%.

Cu(еасас)<sub>2</sub> очищали возгонкой в вакууме при нагревании.

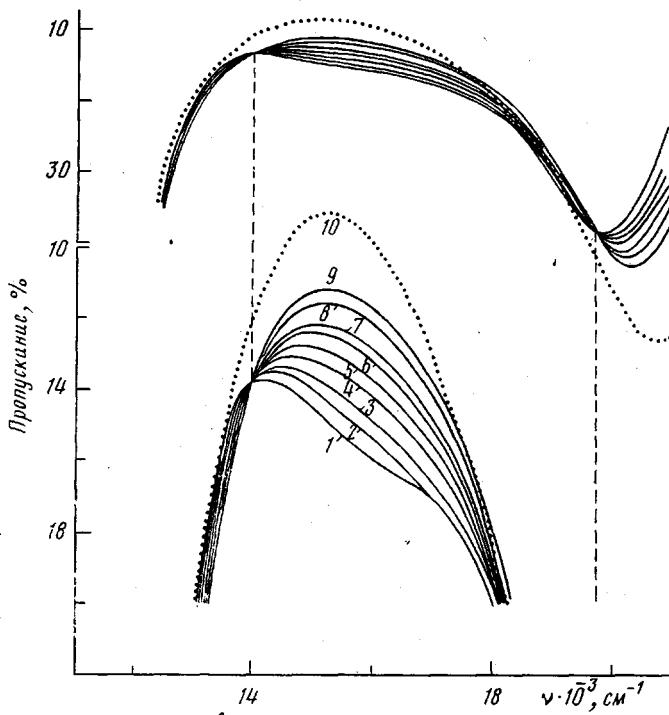


Рис. 1. Спектры поглощения  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в хлорбензоле (1) и в смесях хлорбензола с ПЭГ-600 в зависимости от концентрации ПЭГ  $5 \cdot 10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3),  $2 \cdot 10^{-3}$  (4),  $3 \cdot 10^{-2}$  (5),  $4 \cdot 10^{-2}$  (6),  $5 \cdot 10^{-2}$  (7),  $8 \cdot 10^{-2}$  (8), 0,10 (9), 0,5 моль/л (10); 291 К

Процессы комплексообразования  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  с ПЭГ изучали по электронным спектрам поглощения в видимой области в хлорбензоле и по УФ-спектрам в диоксане. Концентрация  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  была постоянной и равной  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (в видимой области),  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л (в УФ-области). Это достигалось путем растворения точных навесок  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  в определенном объеме растворителя. При снятии спектров в видимой области концентрация ПЭГ-400 варьировали от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $2,81$  моль/л (чистый ПЭГ), ПЭГ-600 – от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $1,5$  моль/л, ПЭГ-1000 и 2000 – от  $10^{-4}$  до  $0,375$  моль/л, ПЭГ-4000 от  $10^{-4}$  до  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Выбор интервалов концентраций ПЭГ ограничивался возможной их растворимостью в хлорбензоле.

Спектры записывали на спектрометре «Specord UV-VIS» в температурном интервале 283–333 К в термостатируемых с точностью  $\pm 0,5$  К кварцевых кюветах с толщиной слоя 5 см, а в УФ-области – с толщиной слоя 0,2 см.

Состав образующихся комплексов  $n$  определяли методом сдвига равновесия [14], часто используемым при исследовании мало прочных комплексов. Согласно работе [14], среднее количество присоединяемых лигандов определяется по значению тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах

$$\lg \frac{A_\lambda - A_\lambda^0}{A_\lambda^\infty - A_\lambda} - \lg c_r, \quad (1)$$

где  $A_\lambda^0$  – оптическая плотность растворов, содержащих только  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ ,  $A_\lambda$  – оптическая плотность растворов, содержащих комплексообразователь  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  и лиганд (гликоль);  $A_\lambda^\infty$  – предельное значение  $A_\lambda$  на кривой  $\Delta A_\lambda - c_r^0$ ;  $c_r$  – равновесная концентрация гликоля (при исследовании сравнительно мало прочных комплексов в условиях избытка лиганда можно без существенной ошибки считать, что равновесная концентрация лиганда  $c_r$  равна его начальной концентрации  $c_r^0$ ).

Расчет констант устойчивости  $\beta$  образующихся комплексов проводили по ранее используемому в работе [15] уравнению, связывающему изменение оптической плотности  $\Delta A_\lambda$  системы  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  – гликоль с концентрацией гликоля (в условиях избытка последнего)

$$\frac{1}{\Delta A_\lambda} = \frac{1}{\Delta \epsilon_{\lambda} c_m^0 l} + \frac{1}{\Delta \epsilon_{\lambda} c_m^0 \beta} \cdot \frac{1}{(c_r^0)^n}, \quad (2)$$

где  $\Delta \epsilon_{\lambda}$  – изменение мольного коэффициента экстинкции;  $l$  – толщина кюветы;  $n$  – стехиометрический коэффициент, величина которого определяет состав комплекса;  $\Delta A_\lambda$  – изменение оптической плотности при некоторой длине волны;  $c_r^0$  – начальная концентрация гликоля;  $c_m^0$  – начальная концентрация  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ .

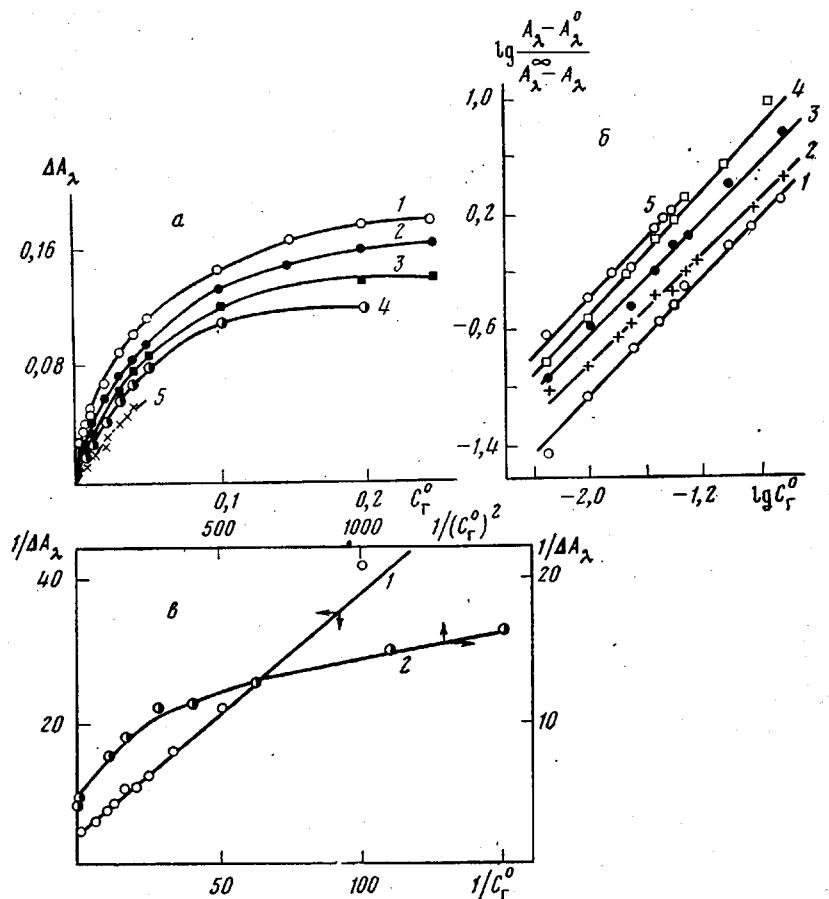


Рис. 2. Зависимости изменения оптической плотности  $\Delta A_\lambda$  от концентрации ПЭГ с  $M=400$  (1), 600 (2), 1000 (3), 2000 (4), 4000 (5) (*a*); зависимости  $\lg \frac{A_\lambda - A_\lambda^0}{A_\lambda^\infty - A_\lambda}$  от  $\lg c_r^0$  для ПЭГ различных ММ (*b*) и анаморфозы зависимости  $\Delta A_\lambda - c_r^0$  для ПЭГ-600 при  $n=1$  (1) и 2 (2) (*c*)

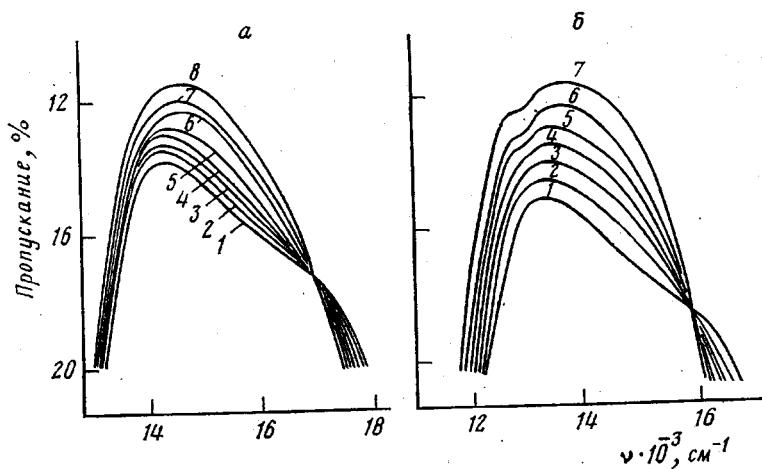


Рис. 3. Спектры поглощения  $\text{Cu}(\text{eacsac})_2$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в хлорбензоле (1) и в смесях хлорбензола с ПЭГ-4000 (*a*) и ДЭД (*b*) в зависимости от концентрации ПЭГ и ДЭД. [ПЭГ-4000]= $10^{-4}$  (2),  $5 \cdot 10^{-3}$  (3),  $10^{-2}$  (4),  $2 \cdot 10^{-2}$  (5),  $3 \cdot 10^{-2}$  (6),  $3.5 \cdot 10^{-2}$  (7),  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л (8); [ДЭД]=0,6 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 3,0 (5), 4,0 (6), 5,56 моль/л (7)

Данное уравнение в координатах  $(1/\Delta A_\lambda) - (1/(c_r^0)^n)$  представляет собой прямую линию, по тангенсу угла наклона которой определяли константу устойчивости  $\beta$  комплекса, а по величине  $n$  судили о его составе.

Дополнительно величины  $\beta$  уточняли с помощью графического приема Франка – Освальда [16] и расчетным методом Бабко [17]. Результаты определения  $\beta$  указанными методами совпадают в пределах  $\pm 2,0$ . Из температурной зависимости  $\lg \beta = 1/T$  [18] рассчитывали термодинамические параметры процессов комплексообразования. Обработку экспериментальных данных проводили с привлечением метода наименьших квадратов по программе [19] на ЭВМ.

Типичный вид спектра поглощения  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  в хлорбензоле и смесях хлорбензола с ПЭГ ( $M=400–2000$ ) приведен на рис. 1. Исходный спектр  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  в хлорбензоле (кривая 1) имеет седловидную форму и при его разложении можно легко выделить две гауссовые составляющие с максимумами  $14\,500 \text{ см}^{-1}$  (690 нм) и  $18\,000 \text{ см}^{-1}$  (555 нм). Обе полосы связаны

#### Термодинамические параметры комплексообразования $\text{Cu}(\text{easac})_2$ с ПЭГ

| Гликоль      | $\beta$ (л/моль) при $T, \text{ К}$ |                |                |                | $-\Delta H$ ,<br>кДж/моль | $-\Delta G$ ,<br>кДж/моль | $-\Delta S$ ,<br>Дж/моль·К |
|--------------|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
|              | 287                                 | 303            | 313            | 333            |                           |                           |                            |
| ДЭГ [24]     | 590                                 | 81             | —              | —              | 73,6                      | 11,1                      | 201                        |
| ПЭГ-300 [20] | —                                   | 14,9           | 12,5           | 6,7            | 28,8                      | 6,7                       | 73,2                       |
| ПЭГ-400      | —                                   | $22,7 \pm 0,1$ | $17,9 \pm 0,2$ | $12,0 \pm 0,3$ | $17,6 \pm 1,0$            | $7,9 \pm 1,2$             | $32,2 \pm 2,3$             |
| ПЭГ-600      | —                                   | $19,4 \pm 0,1$ | $14,4 \pm 0,2$ | $10,9 \pm 0,2$ | $15,0 \pm 1,0$            | $7,5 \pm 1,2$             | $25,1 \pm 2,1$             |
| ПЭГ-1000     | $21,9 \pm 0,1$                      | $15,5 \pm 0,2$ | $13,3 \pm 0,2$ | —              | $14,2 \pm 1,1$            | $6,7 \pm 1,3$             | $24,2 \pm 2,1$             |
| ПЭГ-2000     | $16,8 \pm 0,2$                      | $12,5 \pm 0,4$ | —              | —              | $12,4 \pm 1,0$            | $6,3 \pm 1,3$             | $20,1 \pm 2,3$             |
| ПЭГ-4000     | $4,5 \pm 0,3$                       | —              | $3,7 \pm 0,3$  | —              | $7,6 \pm 1,2$             | $3,7 \pm 1,3$             | $12,9 \pm 2,5$             |
| ДЭД [20]     | 0,07                                | 0,04           | —              | 0,02           | 20,9                      | 8,1                       | 42,0                       |

с  $d-d$ -переходами в ионе меди, интерпретация которых дана в работе [2]. Как видно из сравнения кривых 1–10, поглощение  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  в области  $d-d$ -переходов чувствительно к присутствию в растворе ПЭГ. С повышением концентрации ПЭГ оптическая плотность растворов закономерно увеличивается, что свидетельствует о взаимодействии ПЭГ с ионом меди, приводящем к образованию комплексов. В случае комплексообразования донорных молекул с  $\beta$ -дикетонатами меди, как показано в ряде работ [20, 21], осуществляется их присоединение к меди по пятому координационному месту без вытеснения первоначального лиганда. При координации ПЭГ молекулой  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  наблюдается смещение максимумов полос поглощения в коротковолновую часть спектра и все спектры в интервале концентраций  $5 \cdot 10^{-3} – 0,25$  моль/л пересекаются в двух изобesticеских точках при  $\sim 19\,700$  и  $14\,000 \text{ см}^{-1}$ . Все это затрудняет выбор длины волны для проведения расчетов состава и констант устойчивости  $\beta$  образующихся комплексов. В качестве рабочей длины волны для всех исследованных систем выбрали 625 нм ( $16\,000 \text{ см}^{-1}$ ). Принимая во внимание слабое комплексообразование эфирных атомов кислорода с  $\text{Cu}(\text{easac})_2$ , что было показано ранее для системы  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  – диэтиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭД) [22], наблюдаемые изменения в спектрах системы  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  – ПЭГ можно связать с взаимодействием OH-групп ПЭГ с  $\text{Cu}(\text{easac})_2$ .

На рис. 2, а представлены кривые изменения оптической плотности растворов ПЭГ различных ММ от концентрации ПЭГ. Обработка этих данных по методу сдвига равновесия (рис. 2, б) свидетельствует о том, что в изученных нами диапазонах концентраций для всех систем реализуются комплексы состава 1 : 1. Зависимость  $(1/\Delta A_\lambda) – (1/(c_r^0)^n)$ , как видно из рис. 2, в, при  $n=1$  также представляет собой прямую линию при концентрациях ПЭГ, больших 0,020 моль/л, тогда как при  $n=2$  это кривая (на рисунке в качестве примера приведена зависимость для системы  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  ПЭГ-600; аналогичную картину наблюдали и для гликолов других ММ). Это подтверждает образование в системах комплексов состава 1 : 1. Из лит. данных известно, что комплексы состава – 1 : 1 наиболее характерны для  $\beta$ -дикетонатов меди с кислородсодержащими электронодонорными молекулами [20, 21].

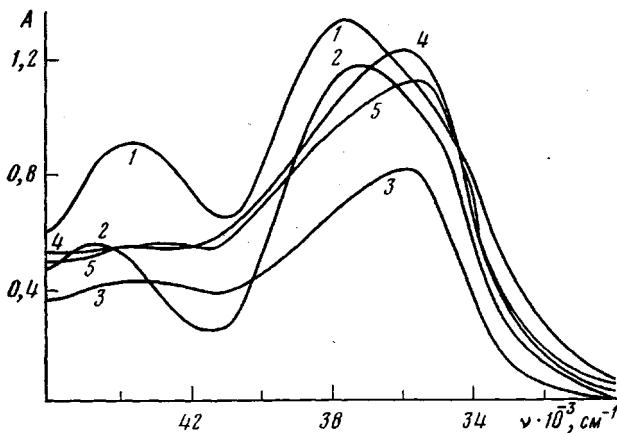


Рис. 4. УФ-спектры  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в гексане (1), диоксане (2), метаноле (3), ДЭГ (4), ПЭГ-400 (5)

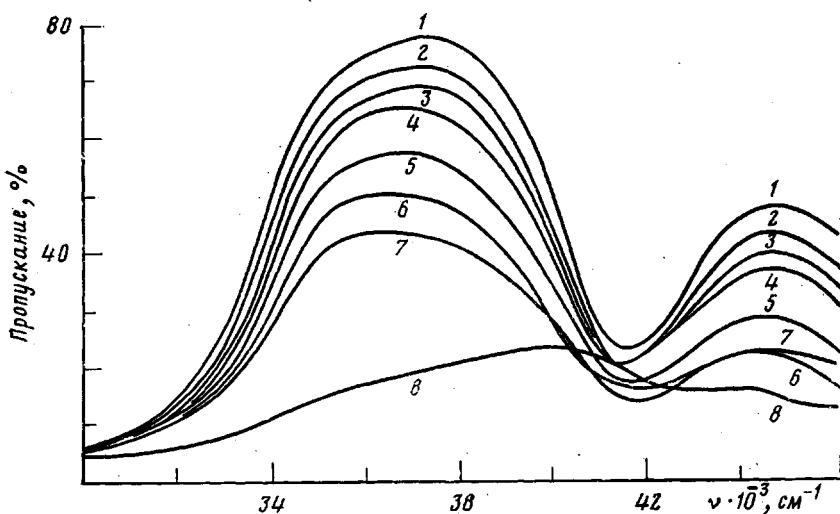


Рис. 5. УФ-спектры  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  в смесях диоксан – ПЭГ-400 в зависимости от концентрации ПЭГ 0 (1), 0,02 (2), 0,05 (3), 0,10 (4), 0,20 (5), 0,30 (6), 0,40 (7), 2,81 (чистый ПЭГ-400) моль/л (8)

По лит. данным [23] ПЭГ в растворах в хлорбензоле находится в ассоциированном состоянии. Кроме того, при исследовании комплексообразования  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  с метанолом [15] было показано, что в комплексообразовании с  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  участвует самоассоциированный метанол. На этом основании мы можем полагать, что комплексы  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  с ПЭГ состава 1 : 1 при концентрациях ПЭГ, больших 0,20 моль/л, образуются с ассоциированным ПЭГ, причем в ассоциате реагирует одна гидроксильная группа согласно схеме, приведенной в работе [15] для  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  – метанол. Эфирные же атомы кислорода, как показано в работе [11], обладают меньшей комплексообразующей способностью, чем кислороды гидроксильных групп. Однако, как установлено в работах [22, 24], при взаимодействии  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  с ДЭД,monoэтиловым эфиром этиленгликоля и диэтilenгликolem (ДЭГ) эфирные атомы кислорода могут также участвовать в комплексообразовании с  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ . Следовательно, с ростом молекулярной массы ПЭГ необходимо иметь в виду, что концентрация эфирных атомов кислорода возрастает, и их вклад в комплексообразование может оказаться значительным.

Принимая во внимание, что молекулы ПЭГ в растворах в хлорбензоле ассоциированы [23], расчеты β образующихся комплексов проведены в

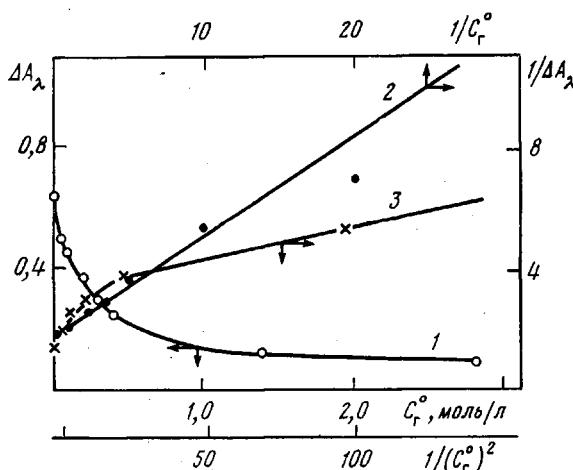


Рис. 6. Зависимость оптической плотности  $\Delta A_\lambda$  от концентрации ПЭГ-400 в диоксане (1) и ее анаморфозы для  $n=1$  (2) и  $2$  (3)

предположении, что каждая молекула ПЭГ, входящая в ассоциат, обладает равновероятной способностью вступить в комплексообразование. При этом мы допустили, что величины коэффициента экстинкции комплексов не зависят от степени ассоциации ПЭГ.

Из полученных значений  $\beta$ , приведенных в таблице, видно, что с ростом молекулярной массы ПЭГ наблюдается тенденция к уменьшению  $\beta$  образующихся комплексов в температурном интервале 283–333 К. Это объясняется, по-видимому, увеличением вклада в комплексообразование ПЭГ с  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  эфирных атомов кислорода. Косвенным доказательством того, что координация ПЭГ-4000 центральным атомом меди осуществляется также посредством эфирного атома кислорода, является аналогичный вид спектров поглощения  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  с ПЭГ-4000 и ДЭД [22], где отсутствуют гидроксильные группы (рис. 3). Обращает на себя внимание, что  $\beta$  для  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  – ПЭГ-4000 на два порядка больше  $\beta$  комплекса  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  – ДЭД. Это может быть следствием того, что в системе с ПЭГ имеются гидроксильные группы, обладающие большей склонностью к комплексообразованию, чем эфирные атомы кислорода. Оценить вклад этого фактора сейчас не представляется возможным.

С ростом ММ происходит также закономерное уменьшение абсолютных величин отрицательных значений изменения энталпии, свободной энергии и энтропии при комплексообразовании ПЭГ с  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  (таблица). Резкое изменение термодинамических параметров комплексообразования наблюдается при сопоставлении ДЭГ, ПЭГ-300 и ПЭГ-400. Начиная с ПЭГ-400 видна только тенденция к незначительному уменьшению абсолютных величин отрицательных значений этих параметров.

Следует обратить внимание еще на одну форму взаимодействия между  $\beta$ -дикетонатами и гликолями. Как было показано ранее [2], гидроксильсодержащие соединения могут за счет образования водородной связи координироваться хелатными кольцами  $\beta$ -дикетонатов. На рис. 4 приведены УФ-спектры  $\text{Cu}(\text{easac})_2$  в гексане, диоксане, метаноле, ДЭГ и ПЭГ-400. Согласно литературным данным, полосы  $\sim 44\ 500 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 225 \text{ нм}$ ) относят к полосе переноса заряда с лиганда на центральный атом, а полосу в области  $\sim 37\ 000 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 270 \text{ нм}$ ) – к полосе  $\pi$ - $\pi^*$ -перехода в хелатном кольце [25]. Эта полоса чувствительна к образованию водородных связей с хелатным кольцом [2]. Как видно из рис. 4, в инертных по отношению к хелатному кольцу растворителях (гексан, диоксан) максимумы полосы  $\pi$ - $\pi^*$ -перехода в лигандном кольце близки друг к другу. В гидроксильсодержащих растворителях (метанол, ДЭГ, ПЭГ) наблюдается значительное батохромное смещение полосы, отвечающей  $\pi$ - $\pi^*$ -переходу, которое обычно объясняют образованием водородных связей [26].

Для расчета константы устойчивости комплекса, образующегося путем водородных связей, мы проследили за изменениями УФ-спектров растворов  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  в диоксане при введении в них различных количеств ПЭГ-400. На рис. 5 приведены УФ-спектры  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  в диоксане и смесях диоксана с ПЭГ-400. При добавлении к раствору  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  в диоксане ПЭГ наблюдается закономерное повышение интенсивности полосы  $\pi-\pi^*$ -перехода в хелатном кольце. Это может свидетельствовать о том, что происходит взаимодействие между хелатным кольцом и молекулами ПЭГ. Благодаря атомам водорода ОН-групп в молекулах ПЭГ может образовываться водородная связь атомов водорода гидроксильных групп с атомами кислорода хелатных колец.

На рис. 6 представлена связь  $\Delta A_\lambda$  с  $c_r^n$  и анаморфозы этой зависимости в координатах  $(1/\Delta A_\lambda) - (1/(c_r^n))$ . При  $n=1$  анаморфоза представляет собой прямую линию. Это доказывает, что хелатным кольцом координируется одна ОН-группа ПЭГ. При этом образуется комплекс с  $\beta = -4,2 \text{ л/моль}$ , что согласуется с данными, полученными ранее [2] для системы  $\beta$ -дикетонат — метанол и не противоречит результатам работ, посвященным исследованию взаимодействия хелатных колец  $\beta$ -дикетонатов металлов с гидроксилсодержащими соединениями [27].

Таким образом, ПЭГ способен образовывать комплексы с  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$ , взаимодействуя с центральным ионом и с хелатным кольцом, т. е. с двумя активными центрами  $\text{Cu}(\text{eacac})_2$  как катализатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974, с. 207.
- Низельский Ю. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1971, 222 с.
- Низельский Ю. Н., Ищенко С. С., Липатова Т. Э. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 640.
- Горошко С. А., Низельский Ю. Н., Липатова Т. Э. В кн.: Физико-химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1981, с. 89.
- Lipatova T. E. In: Advances in Urethane Science and Technology. Westport: Technomic Publ. Co., 1976, v. 4, p. 34.
- Помогайло А. Д., Сокольский Д. В., Байшиганов Е. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, № 5, с. 1111.
- Popov A. A., Veinstein E. F., Entelis S. G. J. Macromolec. Sci. Chem., 1977, v. 11, № 4, p. 859.
- Yokoyama M., Ishiharu H., Iwamoto R., Tadokoro H. Macromolecules, 1969, v. 2, № 2, p. 184.
- Кузнецов А. И., Помогайло А. Д., Мамбетов У. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 213.
- Toke Z., Szabo G. T., Aranyosi K. Acta chim. Acad. scient. hung., 1979, v. 100, № 1-4, p. 257.
- Будай А. Х., Грузнов А. Г., Урман Я. Г., Романов Л. М., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 10, с. 2203.
- Барабанов В. А., Давыдовна С. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 899.
- Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. 3-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1964, с. 419.
- Лебедев И. А. Ж. неорган. хим., 1974, т. 19, № 5, с. 1175.
- Низельский Ю. Н., Ищенко С. С., Липатова Т. Э. Ж. орган. хим., 1980, т. 16, № 3, с. 495.
- Спектроскопические методы в химии комплексных соединений/Под ред. Вдовенко В. М. М.-Л.: Химия, 1964, с. 268.
- Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 123.
- Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестабильности комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1969, с. 206.
- Мак-Кракен Д., Дорн У. Численные методы и программирование на ФОРТРАНе. М.: Мир, 1969, с. 582.
- Шкляев А. А., Ануфриенко В. Ф. Ж. структ. химии, 1975, т. 16, № 6, с. 1082.
- Yordanov N. D. J. Molec. Struct., 1978, v. 32, № 1, p. 107.
- Низельский Ю. Н., Липатова Т. Э., Воропаева Н. Л. Ж. теор. и эксперим. химии, 1982, № 5, с. 583.
- Новиков Т. И., Бакало Л. А., Липатова Т. Э. В кн.: Кинетика и механизм реакции образования полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, с. 77.
- Низельский Ю. Н., Липатова Т. Э., Ищенко С. С. Укр. хим. ж., 1980, т. 46, № 2, с. 181.
- Johnson P. R., Thornton D. A. J. Molec. Struct., 1975, v. 29, № 1, p. 97.

26. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964, с. 462.  
27. Николаев В. И., Бутман Л. А., Порай-Кошиц М. А., Сокол В. И., Авилов В. А.,  
Мусеев И. И. Коор. хим., 1979, т. 5, № 6, с. 882.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
29.V.1982

FORMATION OF COMPLEXES OF OLIGOMERIC POLYOXYETHYLENE  
GLYCOLS OF VARIOUS MOLECULAR MASS WITH COPPER  
 $\beta$ -DIKETONATES

*Voropaeva N. L., Nizel'skii Yu. N., Lipatova T. E.*

S u m m a r y

The formation of complexes of copper ethylacetoacetate with polyoxyethylene glycols ( $M=400-4000$ ) has been studied by spectrophotometry method in visible and UV-regions. All complexes have 1:1 composition, and in their formation take part both copper atom and chelate ring. With increasing of MM the decrease of stability constants of formed complexes is observed.