

УДК 541(64+49):547.538.141:543.422.27

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cu^{2+} С СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ПО ДАННЫМ ЭПР¹

© 1998 г. Р. Ш. Сафин*, О. Э. Чиркунова**, В. И. Гаврилов**, Ю. Г. Галяметдинов**

*Казанский физико-технический институт Казанского научного центра Российской Федерации
420029 Казань, Сибирский тракт, 10/7

**Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 18.11.97 г.
Принята в печать 10.06.98 г.

Особенности комплексообразования Cu^{2+} с сополимером малеинового ангидрида и стирола изучены методом ЭПР. Показано, что образуются соединения Cu^{2+} , имеющие различную магнитную природу: изолированные индивидуальные комплексы, ассоциаты с магнитным обменным взаимодействием и димерные комплексы.

Металлоорганические олигомеры находят все более широкое практическое применение в качестве материалов с заданными физико-химическими свойствами. Обнаружение каталитических свойств у ряда продуктов взаимодействия соединений переходных металлов с полимерами и олигомерами [1–3] определяет необходимость исследования процессов комплексообразования в указанных системах различными методами, в частности методом ЭПР. Этот метод способен дать достаточно полную информацию о взаимодействии парамагнитных ионов с высокомолекулярными лигандами, поскольку спектры ЭПР чувствительны даже к незначительным изменениям в ближайшем окружении парамагнитного иона. Благодаря этому можно уверенно определять координационное состояние металла в исследуемом веществе, а также в растворах в зависимости от химической природы лигандов, концентрации парамагнитного иона и т.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили используя метод, описанный в работе [4]. Водно-щелочной раствор

стиромаля медленно приливали к раствору соответствующей соли меди. В момент слияния растворов осаждался гелеобразный металлокомплекс, содержащий олигомер. Для полноты осаждения реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 4–5 ч, продукт отделяли, промывали водой и сушили при 100–120°C до постоянной массы. Модельные соли кислот получали аналогично. Содержание меди в образцах варьируется в интервале 14–17 мас.%.

Спектры ЭПР записывали на спектрометре JES-3BS-X в трехсанитметровом диапазоне длин волн при 295 и 100 К.

Обозначения комплексов и соотношение компонентов при их получении представлены в табл. 1. Параметры спектров ЭПР-комплексов приведены в табл. 2.

Выбор объектов и условий их получения определялся целями настоящей работы: изучить влияния условий взаимодействия на способ координации меди с олигомером и органическими растворителями, а также оценить изменение строения координационных связей и растворимости металлоолигомера при его обработке органическими кислотами.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-327225а).

Для ионов Cu²⁺ в образцах I–III, VI П – XI П, XIV П – XVI П наблюдаются одновременно анизотропный и изотропный сигналы ЭПР (рис. 1а). Параметры анизотропного сигнала хорошо согласуются с соответствующими параметрами спектров ЭПР для Cu²⁺ в карбоксильных катионитах (табл. 2). Известно [3], что в ионитных комплексах экваториальное окружение атома меди составляет четыре атома кислорода двух карбоксильных групп. Поэтому следует считать, что и в указанных выше образцах комплексы меди имеют состав (RCOO)₂Cu.

Значение *g*-фактора изотропной линии описывается формулой $g_{\text{ср}} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$, где величины g_{\parallel} и g_{\perp} взяты из анизотропного спектра.

Мы считаем, что в перечисленных образцах имеет место ситуация, характерная для металлоодержащих ионитов. А именно, анизотропный сигнал ЭПР наблюдается от изолированных индивидуальных парамагнитных центров; изотропный же сигнал ЭПР обязан усреднению параметров анизотропных спектров межчастичными (обменными) взаимодействиями в областях с повышенной локальной концентрацией групп COO⁻, а, следовательно, и ионов Cu²⁺.

Отметим, что наличие в спектре ЭПР исследованных образцов одновременно двух сигналов связано с пространственно неоднородным расположением атомов металла в объеме вещества, т.е. оно не обладает правильной периодической структурой и в нем имеются области как с высокой концентрацией групп COO⁻, так и участки, где концентрация этих групп весьма мала. Однако следует подчеркнуть, что как для изолированных комплексов, дающих анизотропный спектр ЭПР, так и для ионов меди, образующих магнитные ассоциаты и дающих изотропный сигнал ЭПР, ближайшее окружение атома металла одинаково: (RCOO)₂Cu.

Спектр ЭПР образца XII П хорошо разрешается в параллельной и перпендикулярной ориентациях, что может быть обусловлено как более низким содержанием Cu²⁺ в этом образце по сравнению с остальными, так и тем, что структура образующихся изолированных комплексов в образце XII П более однородна. Последнее проявляется в меньшем разбросе параметров спектров ЭПР и в меньшей ширине отдельных компонентов СТС в спектре ЭПР. Поэтому можно утверждать,

Таблица 1. Обозначения комплексов и исходные для их получения вещества

Комплекс*	Содержание
I	СМ + Cu(CH ₃ COO) ₂
II	СМ + NaOH + CuSO ₄
III	Амин. соль СМ + Cu(CH ₃ COO) ₂
IV	ЯК + CuSO ₄
V	ЯК + Cu(CH ₃ COO) ₂
VI П	Cu-СМ + АК в ЦГН
VII П	Cu-СМ в ЦГН
VIII П	VII + ЛК в ЦГН
IX П	VII + СК в ЦГН
X П	VII + ВК в ЦГН
XI Р	VII + ВК в ЦГН (раствор)
XII П	VII + ВК в ДМФА
XIII П	VII + ВК в ЦГН (VII : ВК = 1 : 2)
XIV П	VII + ВК в ЦГН (VII : ВК = 1 : 3)
XV В	VII + ВК в ЦГН (VII : ВК = 1 : 3, взвесь)
XVII Р	VII + V в ЦГН (раствор)
XVIII П	VII + V в ЦГН
XIX	Си-соль СК
XX	Си-соль ВК

Примечание. Кислоты: СК – стеариновая, ВК – валериановая, ЛК – лауриновая, АК – акриловая, ЯК – янтарная. Растворители: ЦГН – циклогексанол, СМ – стиромаль.

*Буква П означает, что вещество получено в виде пасты, Р – в виде раствора, В – в виде взвеси.

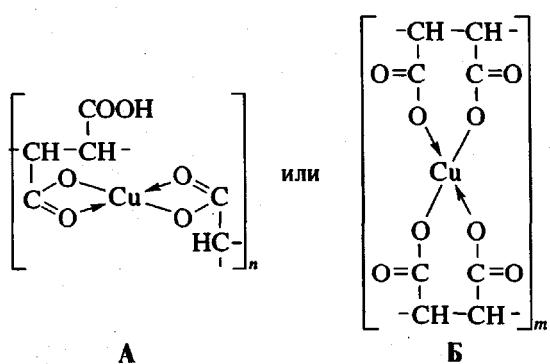
что в образце группы COO⁻ пространственно расположены более регулярно. Параметры спектров ЭПР образца XII П хорошо коррелируют с соответствующими параметрами спектров ЭПР остальных образцов. Исходя из анализа параметров спектров ЭПР, можно заключить, что ближайшее локальное окружение меди в перечисленных выше комплексах составляют атомы кислорода

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР Cu^{2+} в соединениях со стиромалем и в карбоксильных катионитах КБ-2 и КБ-4

Комплекс	$g_{\parallel} \pm 0.005$	$A_{\parallel} \pm 3, \text{Э}$	$g_{\perp} \pm 0.005$	$g_{\text{ср}} \pm 0.005$	$T, \text{К}$
I	2.364	134	2.057	2.152*	295
II	2.364	134	2.057	2.152*	295
III	2.364	134	2.057	2.152*	295
IV	—	—	—	2.150	295, 100
V	2.367	133	2.063	2.160*	100
VI П	2.356	130	2.060	2.160	295
VII П	2.358	138	2.060	2.160	295
VIII П	2.363	132	2.055	2.154	295
IX П	2.363	132	2.050	2.154	295
X П	2.363	130	2.049	2.154	295
XI Р	2.331	146	2.060	—	100 К
XII П	2.364	137	2.055	—	295
XIII П	2.360	131	2.050	2.155	295, 100
XIV П	2.367	138	2.061	2.160	295, 100
XV В	2.364	138	2.065	2.160	100
XVI П	2.360	137	2.060	2.157	295, 100
XVII Р	2.323	154	2.052	—	100
XVIII П	2.338	158	2.055	—	295
XIX	2.358	140	2.060	—	295
XX	2.350	143	2.050	—	295
Cu^{2+} в КБ-2 и КБ-4 [5]	2.366	131	2.060	2.156	295

* Вычислены по формуле $g_{\text{ср}} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$.

карбоксильных групп олигомера (структуры А и Б)

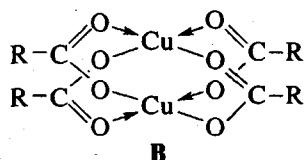


Таким образом, в образовании координационной связи меди с высокомолекулярными лигандами должны участвовать карбоксильные группы двух соседних полимерных цепей олигомера.

В образце IV наблюдается изотропный спектр ЭПР (рис. 1б), обязаный усреднению за счет обменных взаимодействий параметров анизотропных спектров ЭПР моноядерных комплексов в ассоциатах. Для корректного определения значений параметров спектров ЭПР, и, следовательно, ближайшего окружения Cu²⁺ в комплексах, были дополнительно исследованы образцы, в которых соединения меди были в процессе приготовления разбавлены диамагнитной солью ZnAc₂ в

соотношениях $\text{Cu} : \text{Zn} = 1 : 50$ и $1 : 100$. Параметры спектров ЭПР этих образцов (рис. 1 σ) совпадают с таковыми для приведенных выше продуктов и, следовательно, состав и строение ближайшего окружения в них идентичны.

Хорошо известно, что в карбоксилатах Cu^{2+} наряду с моноядерными комплексами образуются также и димерные комплексы с $S^1 = 1$. Исследования, проведенные при 100 К, показали, что в спектрах ЭПР образцов диамагнитно-разбавленных IV и V наблюдаются линии, которые с полной уверенностью можно отнести к двухядерным соединениям двухвалентной меди (рис. 2). Параметры спектров ЭПР двухядерных комплексов в образцах IV, V, определенные из положения наблюдавшихся сигналов, составляют $g_{||} = 2.376 \pm 0.005$; $g_{\perp} = 2.080 \pm 0.005$ и $D = 0.355 \text{ см}^{-1}$. Эти величины хорошо коррелируют с соответствующими параметрами для двухядерных карбоксилатов меди [6, 7], а также для димерных комплексов меди в карбоксильных катионитах (например, для КБ-2 и КБ-4: $g_{||} = 2.360 \pm 0.005$; $g_{\perp} = 2.070 \pm 0.005$ и $D = 0.360 \text{ см}^{-1}$, [5]). Двухядерные карбоксилаты меди представляют собой соединения, в которых атомы меди связаны в пары четырьмя карбоксильными группами. Их структура хорошо известна:



В этих соединениях обменные взаимодействия между атомами меди происходят по косвенному механизму и осуществляются через σ - и π -связи $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{C}$ [6, 7]. Двухядерные комплексы двухвалентной меди, наряду с мономерными, наблюдаются также в образцах XIX и XX, представляющих собой медные соли стеариновой и валерьяновой кислот соответственно. Их параметры $g_{||} = 2.380 \pm 0.005$, $g_{\perp} = 2.075 \pm 0.005$ и $D = 0.350 \text{ см}^{-1}$ также являются характерными для карбоксилатов Cu^{2+} . Идентичные параметры обнаруживаются и в спектре ЭПР димерных комплексов меди, в образцах XVII Р и XVII Р, являющихся продуктом взаимодействия $\text{Cu}-\text{CM}$ и комплекса ЯК с ацетатом меди.

В растворах органических растворителей, т.е. в образцах XI Р, XVII Р при 100 К наблюдаются анизотропные спектры ЭПР двухвалентной меди с хорошо разрешенными компонентами в параллельной ориентации. Для них характерно уменьшение значения $g_{||}$ и увеличение $A_{||}$ по сравнению с образцами в виде пасты. Однако и в этом случае локальное окружение меди такое же, что и в пас-

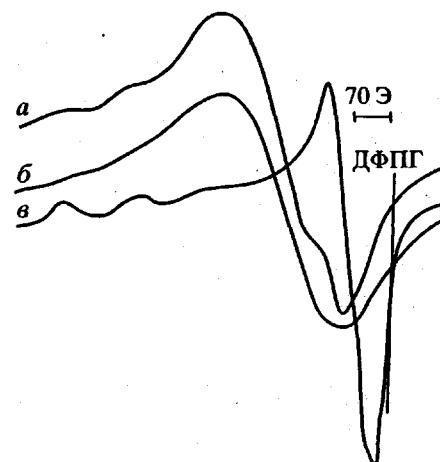


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов III (a), IV (b) и V, разбавленного ZnAc_2 в соотношении $\text{Cu} : \text{Zn} = 1 : 100$ (c). $T = 295 \text{ К}$.

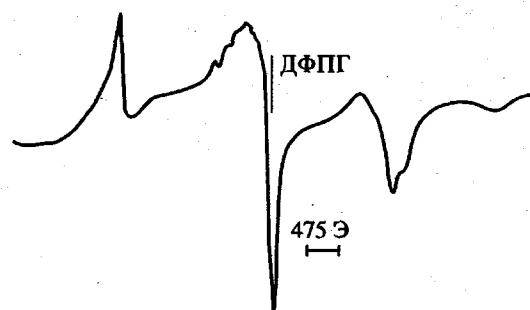


Рис. 2. Спектр ЭПР образца V. $T = 100 \text{ К}$. Сигнал в области ДФПГ принадлежит мономерным комплексам Cu^{2+} .

так. Указанные изменения в значениях параметров спектров обусловлены тем, что в растворах в отличие от фазы полимера, где все лигандные группы более или менее жестко зафиксированы в матрице, достигается оптимальная длина связи металл-лиганд. В полимере же образование связи металла с лигандами сопряжено с определенными энергетическими затратами на смену конформации лигандов, поскольку последние не всегда располагаются именно в той конформации, которая диктуется электронной конфигурацией иона-комплексообразователя [5].

Образцы стиромаля XIII–XVIII представляют собой продукты взаимодействия образца VII с ВК и ЯК в растворителях ЦГН и ДМФА (табл. 1). Анализ данных табл. 2 показывает, что при принятой методике приготовления образцов и при воздействии растворителей ближайшее окружение меди в комплексах остается практически неизменным.

Спектры ЭПР Cu^{2+} обнаружаются в растворах, полученных в ходе приготовления образцов (XI, XV и XVII). Это свидетельствует о том, что в процессе обработки олигомера часть закомплексованных ионов Cu^{2+} переходит в жидкую фазу, причем лигандное окружение металла в обеих фазах является одинаковым – $\text{Cu}(\text{RCOO})_2$. Различие же в параметрах спектров ЭПР для жидкой и твердой фаз (табл. 2) обусловлено особенностями процессов комплексообразования в этих фазах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лисичкин Г.В., Юффа А.Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981.

- Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
- Чиркунова О.Э., Гаврилов В.И., Соляников В.М. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 3. С. 421.
- Чиркунова О.Э., Гаврилов В.И., Хуснутдинова Ф.М. // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов: Межвуз. сб. научн. трудов. Казань, 1994. С. 89.
- Вишневская Г.П., Молочников Л.С., Сафин Р.Ш. ЭПР в ионитах. М.: Наука, 1992.
- Яблоков Ю.В., Гаврилов В.В., Романенко Л.Н. // Радиоспектроскопия. М.: Наука, 1973. С. 31.
- Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. М.: Наука, 1988.

Formation of Cu^{2+} Complexes with Styrene–Maleic Anhydride Copolymer According to EPR Spectroscopy

R. Sh. Safin, O. E. Chirkunova, V. I. Gavrilov**, and Yu. G. Galyametdinov****

** Kazan Physicotechnical Institute, Kazan Scientific Center of the Russian Federation,
Sibirskii trakt 10/7, Kazan, 420029 Tatarstan, Russia*

*** Kazan State Technological University,
ul. Karla Marks 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia*

Abstract—Complex formation between Cu^{2+} ions and maleic acid–styrene copolymer was studied by EPR spectroscopy. It is shown that complex formation yields Cu^{2+} compounds having different magnetic nature: isolated individual complexes, associates with magnetic exchange interactions, and dimeric complexes.