

УДК:678.01:546.562:544.537:544.163:538.956

З. Гаголкіна, мол. наук. співроб., Е. Лобко, мол. наук. співроб.,  
Н. Козак, канд. хім. наук, Ю. Гомза, канд. хім. наук, В. Клепко, д-р фіз.-мат. наук,  
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ  
В. Козозей, д-р хім. наук, С. Петрусенко, канд. хім. наук, О. Стецюк, студ.  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## ВПЛИВ ВВЕДЕННЯ *IN SITU* ГЕТЕРОПОЛІАДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ $Cu_3Mn$ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ

*Розглянуто вплив гетерополіадерних комплексів з фрагментом  $Cu_3Mn$ , введених у сітчасті поліуретани, на структуру, термічні та механічні характеристики отриманих систем. Встановлено, що модифікування поліуретанів гетерополіадерними комплексами  $Cu_3Mn$ , веде до зростання рівня гетерогенності в системі та періоду в розташуванні областей гетерогенності, а також підвищує або не погіршує термостійкість та приводить до зростання діелектричної провідності систем на 1,5–2 порядків за рахунок підвищення сегментальної рухливості олігоетерної складової поліуретанів.*

*Ключові слова: поліуретани, гетерополіадерні комплекси, міцність на розрив, рівень гетерогенності, термостійкість, діелектрична провідність.*

**Вступ.** Модифікування поліуретанів сполуками металів суттєво впливає на структуру і властивості (зокрема, на адсорбцію вологи та електропровідність) отриманих гібридних систем [1-4]. Це викликає підвищений інтерес до таких матеріалів завдяки їх потенційно можливому використанню у металокомплексному каталізі [1-2] та створенні полімерів з електронним [3-4], йонним механізмом провідності [1-2] та покращеними механічними властивостями [5].

При модифікуванні поліуретансечовин солями  $CuCl_2$  та  $FeCl_3$  в об'ємі досліджуваних полімерних систем утворюються мікрообласті гетерогенності великого розміру, існування яких пояснюється появою полімерметалічних координаційних центрів за участю іонів металів та жорстких сегментів уретанового ланцюга [6]. Для поліуретанів з введеними *in situ* гетерополіадерними комплексами з металоцентрами  $CuNiCo$  [7] показано наявність просторово впорядкованих областей з розмірами значно вищими, ніж у вихідних систем (крім поліуретану, модифікованого  $[Cu_2Zn_2(NH_3)_2Br_2(HDea)_4]Br_2$  (де HDea – депротонований залишок діетаноламіну), для якого спостерігається порушення двофазної структури). Підвищення рівня структурної гетерогенності, порівняно з вихідними системами, спостерігалось і для поліуретанів, модифікованих ацетилацетонатами перехідних металів та гетерополіадерним комплексом з фрагментом  $Cu_2Zn$  [8].

Продовжуючи вивчати особливості модифікації поліуретанів різнометалічними координаційними сполуками ми дослідили вплив комплексів з фрагментом  $Cu_3Mn$  на структуру та властивості сітчастих поліуретанів.

**Експериментальна частина.** Синтез сегментованих сітчастих поліуретанів (СПУ) проводили у дві стадії [9]. На першій стадії синтезували форполімер на основі поліпропіленгліколю (ППГ) з молекулярною масою 1000 та толуїлендіізоціанату (суміш 2,4-/2,6- ізомерів (80/20)).

На другій стадії проводили реакцію зшивання триметилпропаном. Гетерополіадерні комплекси металів вводили в кількості 1% мас. до реакційної суміші у вигляді розчинів у диметилформаміді (ДМФА) з метою гомогенного розподілу модифікатора у полімерній матриці.

Як металовмісні модифікатори були використані наступні гетерополіадерні комплекси металів:  $[Cu_3Mn(L)_4(CH_3OH)_3]_3$ ,  $[Cu_3Mn(L)_4(CH_3OH)(H_2O)_3]Br$ ,  $[Cu_3Mn(L)_4(CH_3OH)_3(H_2O)]NCS \cdot H_2O$ ,  $[Cu_3Mn(L)_4(H_2O)_3]BF_4 \cdot H_2O$ , де L – продукт конденсації саліцилового альдегіду та моноетаноламіну. Надалі в тексті СПУ, модифіковані вищевказаними гетерополіадерними комплексами металів будуть позначені як СПУ-1, СПУ-2, СПУ-3, СПУ-4, відповідно. Вихідний немодифікований сітчастий поліуретан буде позначено як СПУ-0.

Одержані СПУ є еластичними плівками, однорідно забарвленими в колір модифікатора.

Ширококутові дифрактограми були зняті на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні мідного анода з нікелевим фільтром у перевинному пучку. Оптична схема дифрактометра була модифікована для проведення зйомки на просвіт [11]. Реєстрація розсіяної інтенсивності проводилася в режимі покрокового сканування скінтіляційного детектора в діапазоні кутів від 5 до 40°.

Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів отримували у вакуумній камері типу Кратки у випромінюванні мідного анода, що був монохроматизований повним внутрішнім відображенням і нікелевим фільтром. Зйомка проводилася в режимі багаторазового покрокового сканування скінтіляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0,03 до 4,00°, що відповідає величинам хвильового вектора (q) від 0,022 до 2,860  $nm^{-1}$ . При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою чи меншою, ніж у матриці щільністю, або мікропорожечі) з характеристичними розмірами (визначеними як  $\pi/q$ ) від 2 до 280 нм. Попередня обробка кривих проводилася за допомогою програми FFSAXS [12]. При цьому використовувалися процедури видалення фонового розсіювання камерою і матеріалом вікон кювети, нормування розсіяної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

Дослідження впливу введених *in situ* гетерополіадерних комплексів  $Cu_3Mn$  на термоокисну деструкцію СПУ, порівняно з немодифікованим СПУ-0 здійснювали методом термогравіметрії. Термогравіметричний аналіз проводили з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey в інтервалі температур від 20 до 700°C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференціальних кривих втрати маси (ДТГ), враховуючи той факт, що площа піка під кривою ДТГ пропорційна втраті маси на відповідній стадії (ТГ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТГ істотно перевищує можливості інтегральних кривих втрати ваги (ТГ).

Механічні дослідження проводились згідно з [13] на розривній машині Р-50 при навантаженні 0,5 кН). Швидкість розтягнення складала 10 мм/хв.

Дослідження діелектричних властивостей СПУ проводили у частотному діапазоні  $10^2$ – $10^5$  Гц з використанням діелектричного спектрометра на базі мосту змінного струму Р5083. Аналіз експериментальних даних проводили у рамках традиційного підходу з використанням формалізмів різного типу: діелектричної проникності ( $\epsilon'$ ) і втрат ( $\epsilon''$ ), комплексної провідності ( $\sigma^*$ ), електричних модулів ( $M'$ ,  $M''$ ) та імпедансів ( $Z'$ ,  $Z''$ ) [14].

**Результати та обговорення.** На рис. 1 наведено ширококутова дифрактограма для СПУ-1. Ця крива є типовою для вихідних і модифікованих СПУ. На рис. 1

видно присутність дифузного аморфного гало з максимумом при кутовому положенні 20°. Це вказує на аморфну будову модифікованого СПУ. Брегівський період для всіх досліджуваних зразків становить 0,44 нм.

На рис. 2 наведено профілі малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП) для вихідного та модифікованих СПУ. У табл. 1 наведено параметри мікрогетерогенної будови досліджуваних СПУ.

З рис. 2 видно наявність максимумів в діапазоні 1,5-2,5 нм<sup>-1</sup>, що відповідають за формування просторово-впорядкованої структури в СПУ з періодичністю в розташуванні областей з різною величиною електронної густини від 3,1 до 3,7 нм (табл. 1). При цьому для СПУ-2 та СПУ-4 (рис. 2, криві 2 та 3) спостерігається збільшення інтенсивності та зсув максимумів в сторону менших кутів, порівняно з відповідними характеристиками для інших досліджуваних СПУ. Це вказує на зростання рівня гетерогенності та формування структур з порівняно більшою періодичністю в розташуванні областей гетерогенності, що пов'язано з комплексоутворенням між функціональними групами ПУ та гетерополіядерними сполуками металів [5]. Таке зростання гетерогенності поліуретанів при модифікуванні підтверджується збільшенням їх серед-

нього квадрату флуктуації електронної густини ( $\langle \Delta\rho^2 \rangle$ ), порівняно з СПУ-0 (табл. 1).

Введення комплексів металів в полімерну матрицю може мати значний вплив на механічні властивості металовмісних полімерів [5–6, 10]. Механічні характеристики модифікованих досліджуваними гетерополіядерними комплексами СПУ наведено в табл. 2. Одержані значення міцності на розрив ( $\sigma$ ) та відносного подовження при розриві ( $\epsilon_p$ ), а також розраховані значення модуля Юнга ( $E$ ) для металовмісних СПУ (табл. 3) є характерними для сегментованих ПУ [10].

Присутність гетерополіядерних сполук металів у полімері в загальному випадку веде до зменшення значень  $\sigma$  та  $E$  і зростання  $\epsilon_p$ , порівняно з відповідними значеннями для СПУ-0. Так, для СПУ-2 спостерігається зростання параметру  $\epsilon_p$  майже в 2 рази (з 468 до 858%). Значення  $\epsilon_p$  для СПУ-4, на відміну від інших систем, зменшуються.

Вплив гетерополіядерних комплексів металів на термостійкість та термоокисну деструкцію СПУ досліджували методом термогравіметрії. На рис. 3. наведено типові диференційні криві термогравіметричного аналізу (ДТГ) досліджуваних систем.

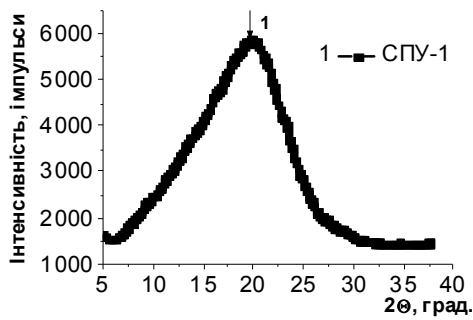


Рис. 1. Профіль ШКРРП для СПУ-1

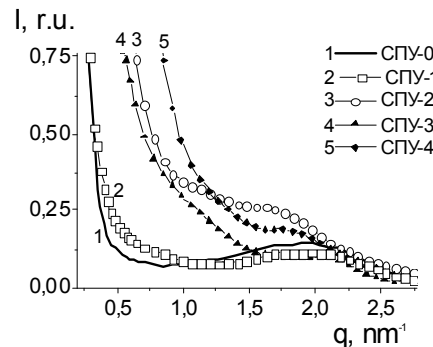


Рис. 2. Профілі МКРРП для СПУ-0 (1), СПУ-1 (2), СПУ-2 (3), СПУ-3 (4) та СПУ-4 (5).

Параметри мікрогетерогенної структури вихідного та модифікованих СПУ

Система	q, нм <sup>-1</sup>	d, нм	$\langle \Delta\rho^2 \rangle \cdot 10^3$ , моль·е <sup>2</sup> /см <sup>6</sup>
СПУ - 0	1,9	3,3	0,121
СПУ - 1	1,9	3,3	0,172
СПУ - 2	1,7	3,7	0,279
СПУ - 3	2,0	3,1	0,177
СПУ - 4	1,8	3,6	0,337

Таблиця 1

Значення механічних параметрів для вихідного та модифікованих СПУ

Система	$\sigma$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	E, МПа
СПУ-0	6,6	468	0,12
СПУ- 1	4,7	626	0,07
СПУ- 2	3,5	858	0,07
СПУ- 3	3,0	502	0,07
СПУ- 4	3,9	389	0,13

Таблиця 2

Параметри інтенсивних стадій термоокисної деструкції для вихідного та модифікованих СПУ

Система	II стадія			III стадія			T <sub>d10%</sub> , °C
	Втрата маси, %	T <sub>п</sub> - T <sub>к2</sub> , °C	T <sub>макс2</sub> , °C	Втрата маси, %	T <sub>п</sub> - T <sub>к3</sub> , °C	T <sub>макс3</sub> , °C	
СПУ-0	16,4	210-285	276	84,4	265-400	355	267
СПУ- 1	39	215-335	280	85	305-400	360	265
СПУ-2	44,3	250-330	290	86,4	295-400	350	258
СПУ- 3	26,4	200-310	285	84,8	275-400	360	263
СПУ- 4	45	210-340	290	84,7	270-400	360	267

Таблиця 3

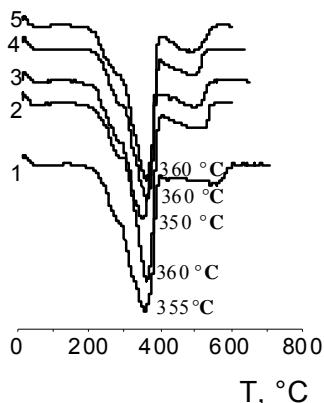


Рис. 3. Криві ДТГ для СПУ-0 (1), СПУ-1 (2), СПУ-2 (3), СПУ-3 (4) та СПУ-4 (5)

Для досліджуваних металовмісних СПУ можна виділити чотири основні стадії термоокисної деструкції (рис. 3). На першій стадії в температурному інтервалі 30–100 °C відбувається видалення залишків молекул розчинника (до 1,0% мас.). Друга стадія з температурним інтервалом 200–340 °C відповідає термоокисній деструкції уретанових зв'язків. Третя стадія, що характеризується найінтенсивнішою втратою маси та найпомітнішим тепловим ефектом в діапазоні температур 265–400 °C, пов'язана з термоокисною деструкцією олігоетерної компоненти. Четверта стадія пов'язана з вигоранням вуглецевого каркасу [2]. Оскільки для експлуатаційних властивостей матеріалів на основі досліджуваних СПУ найбільш показовими є друга та третя стадії термоокисної деструкції, в подальшому ми зосередимо увагу на їх температурних характеристиках (табл. 3, рис. 3).

З даних табл. 3 видно, що втрата маси на II стадії термодеструкції для СПУ-0 (16,4%) менша за втрату маси для всіх модифікованих СПУ. При цьому спостерігається зсув температури початку ( $T_n$ ) II стадії термодеструкції на 5 °C (для СПУ-1 та 40 °C (для СПУ-2 в бік вищих температур, а також підвищення температури кінця ( $T_k$ ) II стадії на 45 °C (СПУ-2), 55 °C (СПУ-4), 50 °C (СПУ-1) та 25 °C (СПУ-3), порівняно з відповідними параметрами для СПУ-0. Температура при максимальній швидкості деструкції ( $T_{max}$ ) для модифікованих систем зсувається в бік вищих температур на 4–14 °C. Збільшення  $T_{max}$  для досліджуваних зразків відбувається в такому ряду:

$$\text{СПУ-0} > \text{СПУ-1} > \text{СПУ-3} > \text{СПУ-2} = \text{СПУ-4}.$$

Разом з тим відбувається розширення температурного інтервалу деструкції ( $\Delta T$ ) для II стадії. При цьому температура, при якій відбувається 10% втрати маси систем ( $T_{d10\%}$ ) (табл. 3), для всіх систем приблизно однакова (крім СПУ-2). Тобто, термостійкість систем при модифікуванні не погіршується.

Для III стадії було помічено, що для модифікованих СПУ  $T_n$  зсувається у бік вищих температур на 5–30 °C, порівняно з СПУ-0. При цьому  $T_k$  цієї стадії не змінюється (400 °C). Також відбувається звуження  $\Delta T$  на 5–20 °C.

Температурні залежності провідності при постійному струмі  $\sigma_{dc}$  для СПУ наведено на рис. 4.

Як видно з рис. 4 провідність при постійному струмі ( $\sigma_{dc}$ ) для СПУ зростає зі збільшенням температури на 1,5–2 порядки. Таке підвищення провідності зі зростанням температури є характерним для йонного типу провідності та, в даному випадку, пов'язано зі збільшенням сегментальної рухливості гнучких сегментів СПУ (олігоетерної компоненти) [8], які є джерелами протонів за рахунок яких може зростати провідність [9].

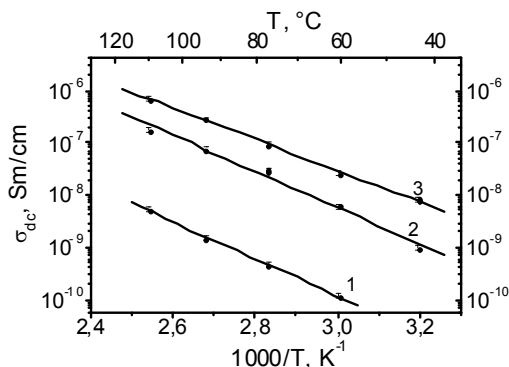


Рис. 4. Залежність  $\sigma_{dc}$  від  $1000/T$  для СПУ-0 (1), СПУ-2 (2), СПУ-4 (3)

**Висновки.** Таким чином, введення гетерополюядерних комплексів з фрагментом  $\text{Cu}_3\text{Mn}$  у сітчасті поліуретани веде до зростання рівня гетерогенності в системі та збільшення періоду в розташуванні областей гетерогенності до 3,7 нм, порівняно з вихідними системами. При цьому модифікування поліуретанів металокомплексами не погіршує або покращує термостійкість до 10 °C та приводить до зростання на 1,5–2 порядки діелектричної провідності систем. Проте, разом з тим відбувається зниження значень міцності на розрив досліджуваних плівок.

*Дослідження проведено при підтримці ДФФД України (проект 54.3/005).*

#### Перелік використаних джерел

1. Formation of Nanostructures in Multicomponent Systems Based on Organic Polymer and Coordination Metal Compound / Kozak N., Nizelskii Y., Mnikh N. et al. // *Macromol. Symp.* – 2006. – № 46. – P. 243–262.
2. Kozak N.V. Bottom-up nanostructured segmented polyurethanes with immobilized in situ transition and rare-earth metal chelate compounds – polymer topology – structure and properties relationship / Kozak N.V., Lobko Eu.V. // *Polyurethane / InTech.* – Croatia, 2012. – P. 51–78.
3. Electrophysical properties of coordination compounds based on cobalt(II) and manganese(II) chlorides and  $\epsilon$ -caprolactam / Davletbaeva I.M., Khairutdinov A.R., Bylinkin R.A. et al. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2001. – № 74. – P. 805–808.
4. Davletbaev R.S., Davletbaeva I.M., Gumerova I.O. The modification of polyurethanes by highly ordered coordination compounds of transition metals // *Polyurethane / InTech.* – Croatia, 2012. – С. 33–50.
5. Наноструктурування в поліуретанах з полімеріммобілізованими in situ комплексами металів / Нізельський Ю.В., Скакун Н.В., Козак та ін. // *Полімерний журнал.* – 2007. – № 3. – С. 445–464.
6. Штомпель В.И. Структура линейных полиуретанов / Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. – К., 2007.
7. Наноструктурування в поліуретанах з полімеріммобілізованими in situ комплексами металів / Нізельський Ю.В., Козак Н.В., Штомпель В.И. та ін. // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2005. – № 2. – С. 445–464.
8. Скакун Ю.В. Структура і властивості поліетеруретанів, сформованих у присутності моно- і полігетероядерних комплексів: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – К., 2008.
9. Dielectric conductivity of cross-linked polyurethanes, modified with heteropolynuclear  $\text{Cu}_3\text{Mn}$  complexes / Gagolkina Z.O., Lobko Eu.V., Fomenko A.O. et al. // *Kyiv-Toulouse: Proceedings of the VII International scientific conference.*, Kiev, 2013. – К.: 2014. – P. 96–101.
10. Козак Н.В. Фізико-механічні властивості сітчастих та лінійних поліуретанів, модифікованих координаційними сполуками металів / Козак Н.В., Лобко Є.В., Клепко В.В. // *ВХИХТ.* – 2012. – № 1. – С. 46–51.
11. Липатов Ю.С., Шілов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – К., Наукова думка, 1982. – 296 с.
12. Vonk C.G. FFSAXSs Program for the the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. – Geleen, 1974.
13. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М., 1981.
14. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. – М.: Физматлит, 2008.
15. Baker R.E. Mobility and Conductivity of Ions in and into Polymeric Solids // *Pure Appl. Chem.* – 1976. – № 46. – P. 157–170.

Надійшла до редколегії 23.05.14

З. Гаголкина, мл. науч. сотр., Е. Лобко, мл. науч. сотр.,  
 Н. Козак, канд. хим. наук, Ю. Гомза, канд. хим. наук  
 В. Клепко, д-р физ.-мат. наук,  
 Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев  
 В. Кокозей, д-р хим. наук, С. Петрусенко, канд. хим. наук, О. Стецюк, студ.  
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ *IN SITU* ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $Cu_3Mn$ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

*В статье проанализирована структура, механические, диэлектрические и релаксационные свойства сетчатых полиуретанов (СПУ), модифицированных гетерополиядерными комплексами  $Cu_3Mn$ .*

*Согласно проведенным исследованиям, немодифицированные СПУ аморфные с Брэгговским периодом 0,44 нм. Для модифицированных систем было отмечено увеличение уровня неоднородности и формирование структур с относительно более высокой степенью гетерогенности. Брэгговский период для таких образцов возрастает от 3,1 до 3,7 нм.*

*Иммобилизация гетерополиядерных комплексов приводит к уменьшению значений прочности на разрыв и модуля Юнга, но увеличение значений удлинения при разрыве сравнительно с немодифицированными СПУ,*

*Выделяют четыре основных стадии термической окислительной деструкции исследуемых модифицированных СПУ. В отдельных случаях введение комплексов  $Cu_3Mn$  способствует увеличению термостойкости на 10 °С.*

*Увеличение температуры приводит к повышению уровня проводимости полиуретанов с введенными комплексами  $Cu_3Mn$ . Показано, что модификация СПУ названными комплексами вызывает увеличение подвижности полимерных цепей и, в результате, увеличение уровня проводимости. Это объясняется комплексобразованием между функциональными группами полиуретана и гетерополиядерными комплексами. Уровень диэлектрической проводимости модифицированных увеличивается на 1,5 – 2 порядка сравнительно с немодифицированными системами.*

*Ключевые слова: полиуретаны, гетерополиядерные комплексы, уровень гетерогенности, прочность на разрыв, термостойкость, диэлектрическая проводимость.*

Z. Gagolkina, Junior Research Scientist,  
 Eu. Lobko, Junior Research Scientist  
 N. Kozak, PhD, J. Gomza, PhD, V. Klepko, Professor,  
 Institute of macromolecular chemistry NAS of Ukraine, Kyiv,  
 V. Kokozay, Professor, S. Petrusenko, PhD, O. Stetsyuk, Student  
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### INFLUENCE OF *IN SITU* INTRODUCTION OF THE HETEROPOLYNUCLEAR COMPLEXES $Cu_3Mn$ ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CROSS-LINKED POLYURETHANES

*In this paper the structure, thermal, mechanical, dielectric and relaxation properties of cross-linked polyurethane (CPU), modified with heteropolynuclear  $Cu_3Mn$  complexes, were analyzed.*

*It was shown the amorphous structure of investigated CPUs with Bragg's orders which equal 0.44 nm. It was observed the increase of heterogeneity level and the formation of structures with relatively higher order of heterogeneity for modified systems. Bragg's orders were increased from 3.1 to 3.7 nm.*

*The immobilization of heteropolynuclear metals' complexes in polymer generally leads to decrease in the values of tensile strength and Young's modulus and to increase of elongation at break, compared with the corresponding values for the metal-free CPU.*

*There are four main stages the thermo oxidation degradation for the metal-containing CPUs. The modification in situ of CPUs with heteropolynuclear metal' complexes in some cases improves the thermal stability to 10°C.*

*Increasing temperature leads to an increase in the conductivity of the investigated systems.*

*The introduction of heteropolynuclear complexes  $Cu_3Mn$  in polyurethane leads to increasing of macro chains mobility and, as a result, to increase of conductivity level. This effect realized due to complexes formation between functional groups in polyurethane and heteropolynuclear metal' compounds. The level of dielectric conductivity at the direct current of modified CPUs were increased to 1.5-2 orders, compared with the corresponding level for metal-free CPU.*

*Key words: polyurethanes, heteropolynuclear complexes, order of heterogeneity, tensile strength, thermal stability, dielectric conductivity.*

УДК 546.712+547.32

В. Маханькова, канд. хім. наук,  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ БІАДЕРНОГО ПІВАЛАТНОГО КОМПЛЕКСУ МАНГАНУ(II) З 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ

*Методом окисного розчинення металу синтезовано біядерний комплекс мангану(II) складу  $[Mn_2(piv)_4(phen)_2] \cdot H_2O$ , де *piv* – півалат-аніон  $(CH_3)_2CCO_2^-$ , *phen* – 1,10-фенантролін. Між атомами мангану у димері наявна слабка антиферромагнітна взаємодія. Для оцінки порядку значення обмінного параметру проведено квантово-хімічні розрахунки. Методом ЕПР спектроскопії показано, що в розчині біядерні частинки є нестійкими та дисоціюють з утворенням мономерних фрагментів.*

*Ключові слова: манган, кристалічна будова, ЕПР спектроскопія, магнітні властивості*

**Вступ.** Серед великої кількості поліядерних систем карбоксилатні комплекси з високоспіновими атомами 3d-металів привертають увагу дослідників не тільки як об'єкти фундаментальних досліджень, але і як сполуки, перспективні для практичного використання. Практичний інтерес до півалатних комплексів перехідних металів зумовлений в першу чергу їх високою розчинністю в органічних розчинниках, що дозволяє легко переводити іони металів у неводні середовища. Це досить важливо для одержання металвмісних плівок на поверхні різних матеріалів. Крім того, відомо, що півалатні комплекси при термічній обробці легко руйнуються, перетворюючись на оксидні системи.

Одним з вживаних підходів до створення карбоксилатвмісних поліядерних систем є додаткове введення

до складу комплексу сильно хелатуючого ліганду. При цьому важливим питанням залишається точне "дозування" кількості некарбоксилатного ліганду, щоб запобігти утворенню моноядерних комплексів. Тому використання методу окисного розчинення металу, який дозволяє вводити іони металу в реакцію поступово, є перспективним для одержання подібних поліядерних систем.

**Об'єкти та методи дослідження.** Синтез комплексу  $[Mn_2(piv)_4(phen)_2] \cdot H_2O$ . Синтез проводили за реакцією окисного розчинення металу при вільному доступі повітря. В колбу на 50 мл вносили 0,055 г (1 ммоль) порошку мангану, 0,198 г (1 ммоль) 1,10-фенантроліну моногідрату, 0,41 г (4 ммоль) півалатної кислоти  $(CH_3)_2CCO_2H$ , 20 мл метанолу та нагрівали при постійному перемішуванні і температурі 50–60°C протягом