

УДК 541.49+546.289+541.64

**Л. В. Марцинко, С. М. Савін, О. Е. Марцинко, О. О. Кіосе**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти,  
вул. Змієнка Всеволода 2, м. Одеса, 65082, Україна;  
e-mail: lborn@ukr.net

### **ДОСЛІДЖЕННЯ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ З ПОЛІГЛІКОЛЬМАЛЕЇНАТФАЛАТАМИ, МОДИФІКОВАНИМИ НОВИМИ КОМПЛЕКСАМИ ГЕРМАНІЮ(IV) З НІТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ**

Розроблено методики, виділено та охарактеризовано шість нових координаційних сполук  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Ntph})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1),  $(\text{Hbipy})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $(\text{Hphen})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6) ( $\text{H}_6\text{Ntph}$  — нітрилотриметилфосфонова кислота,  $\text{bipy}$  — 2,2-біпіридин,  $\text{phen}$  — 1,10-фенантролін). Проведено модифікацію поліглікольмалеїнатфталатів низкою нових комплексів, досліджено їх кополімеризацію з метилметакрилатом при 50 та 60 °С, розраховано температурний коефіцієнт реакції радикальної кополімеризації. Показано, що хімічна модифікація поліглікольмалеїнатфталату новим гетерометалічним комплексом германію(IV) та нікелю(II) з нітрилотриметилфосфоновою кислотою (5) істотно знижує температурний коефіцієнт реакції та підвищує безпечність процесу затвердіння під час формування великих блоків.

**Ключові слова:** германій, нітрилотриметилфосфонова кислота, координаційні сполуки, модифікатори олігоестерів, поліконденсація, кополімеризація.

Дослідження процесів поліконденсації та подальшої кополімеризації ненасичених олігоестерів викликає постійно зростаючий науковий інтерес серед дослідників, які працюють у галузі полімерної хімії [1–4]. Однією з ключових технологічних проблем під час виготовлення великогабаритних виробів із композиційних полімерних матеріалів є інтенсивне тепловиділення, що супроводжує процес полімеризації. Ефективним підходом до її розв'язання є зниження температурного коефіцієнта реакції шляхом цілеспрямованої модифікації вихідних олігомерів спеціальними добавками. Зменшення значення температурного коефіцієнта реакції забезпечує можливість формування полімерних блоків без ризику локального перегріву та термічної деструкції матеріалу, що є особливо важливим для сучасних адитивних технологій, зокрема 3D-друку. У зв'язку з цим актуальним завданням є пошук і розроблення нових модифікаторів, здатних ефективно знижувати температурний коефіцієнт реакції та водночас надавати полімерним матеріалам заданих функціональних властивостей.

У цьому контексті особливу увагу привертають комплекси германію(IV) з багатоосновними гідроксикарбоновими кислотами, які зарекомендували себе як високоефективні компоненти модифікуючих систем поліглікольма-

леїнатфталатів та мають позитивний вплив на характеристики їх комполімерів [5–7]. Координаційні сполуки германію(IV) з фосфоновими кислотами в якості модифікаторів не вивчалися. Однак слід зазначити, що цілий ряд таких кислот, в тому числі нітрлотриметилфосфонова ( $H_6Ntph$ ), N-оксо-N,N,N-три(метиленфосфонова), 1-гідроксietан-1,1-дифосфонова, діетилентриамініпента(метиленфосфонова), разом з церій нітратом використовуються для ініціювання реакцій полімеризації акрилонітрилу, вінілацетату, акрилової кислоти та акриламідру [8]. Також встановлено вплив нітрлотриметилфосфонової кислоти на протонну провідність мікропористих органічних полімерів [9, 10].

Метою даної роботи є розробка методики одержання, визначення будови та властивостей гомо- та гетерометалічних комплексів германію(IV) з нітрлотриметилфосфоновою кислотою, вивчення їх в якості модифікаторів ненасичених олігоестерів.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу сполук були обрані реактиви фірми Sigma-Aldrich:  $GeO_2$  (99,99%), нітрлотриметилфосфонова кислота ( $H_6Ntph$ ,  $\geq 95\%$ , CAS 6419-19-68), 2,2'-біпіридин (bipy, 99,5%, CAS 366-18-7), 1,10'-фенантролін (phen, 99,0%, CAS 66-71-7), кобальт(II) ацетат тетрагідрат  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  ( $\geq 98\%$ , CAS 6147-53-1), нікель(II) ацетат тетрагідрат  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (98%, CAS 6018-89-9), купрум(II) ацетат моногідрат  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  ( $\geq 98\%$ , CAS 6046-93-1); а також речовини для синтезу полімерів: малеїновий ангідрид (МА, CAS 108-31-6), фталевий ангідрид (ФА, CAS 85-44-10), етиленгліколь (ЕГ, CAS 107-21-1), метилметакрилат (ММА, CAS 80-62-6), пероксид бензоїлу (ПБ, CAS 94-36-0).

*Синтез комплексної кислоти.* Наважки 0,299 г  $H_6Ntph$  та 0,104 г  $GeO_2$  у мольному співвідношенні 1:1 (по 0,001 моль) додавали до 600 мл води та нагрівали розчин (при 80 °С) протягом 2 год (кінцевий об'єм 200 мл) — *робочий розчин*. В твердому стані (у виді прозорого скла, в розтертому вигляді білого кольору) нітрлотриметилфосфонатогерманатну комплексну кислоту (**1**) одержували ізотермічним випаровуванням її насиченого розчину при кімнатній температурі.

*Синтез онієвих сполук з 2,2'-біпіридином та 1,10'-фенантроліном.* Робочий розчин (200 мл) розділяли на дві частини. До першої додавали 0,78 г (0,0005 моль) bipy (комплекс **2**); до другої — 0,9 г (0,0005 моль) phen (комплекс **3**). Нагрівали реакційні суміші декілька хвилин, не доводячи до кипіння. Осади комплексів (**2** — рожевого, **3** — світло помаранчевого кольору) випадали через добу після додавання 100 мл етилового спирту.

*Синтез різнометальних комплексів Co(II), Ni(II), Cu(II).* Для отримання нових різнометальних комплексів до 50 мл робочого розчину (0,0005 моль комплексної кислоти) додавали ацетати Co(II) або Ni(II) чи Cu(II) (комплекси **4**, **5** та **6**, відповідно) у мольному співвідношенні  $Ge : H_6Ntph : M = 1:1$  (де M — d-метал). Суміші змішували при 60 °С до повного розчинення реагентів. Після охолодження до водних розчинів додавали 50 мл етилового спирту. Осади, що утворилися, фільтрували на фільтрах Шотта, промивали водно-етанольною

сумішшю, сушили до сталої маси при кімнатній температурі. Одержані продукти являли собою порошки різного кольору: **4** — фіолетового, **5** — зеленого, **6** — блакитного. Вихід продуктів від теоретичного в умовах синтезу складав 70–80%.

*Синтез модифікованих поліглікольмалеїнатфталатів.* ПГМФ одержували шляхом поліконденсації ангідридів з етиленгліколем (рис. 1) за методикою, описаною в [11]. Для підвищення точності дослідження масляну баню попередньо прогрівали до 175 °С з порожньою колбою, до системи додавали 10–15 мл етанолу для рівномірного прогрівання, після чого проводили швидку заміну колб.

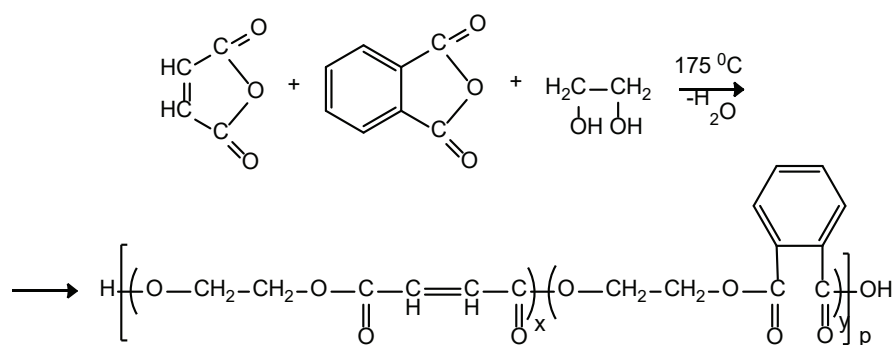


Рис. 1. Схема реакції отримання поліглікольмалеїнатфталату

Fig. 1. Reaction scheme for obtaining polyglycol maleate phthalate

*Кополімеризацію модифікованих ПГМФ з ММА* проводили в присутності ініціатору пероксиду бензоїлу (концентрація ПБ 0.01 моль/л) у водяному термостаті при температурах 50 та 60 °С. Початкову швидкість кополімеризації визначали методом дилатометрії [12] із застосуванням розбірних дилатометрів. Дилатометр розміщували в термостаті з певною температурою 50 чи 60 ± 0.1 °С. Показання знімали з моменту досягнення необхідної температури. Зменшення об'єму суміші фіксували кожні 5 хв за допомогою катетометру КМ-6 з точністю 0,01 мм.

Після побудови кінетичної кривої залежності глибини полімеризації (%) від часу (с), за тангенсом кута нахилу кривої розраховували швидкість кополімеризації на початкових стадіях ( $W_{\text{поч}}$ , %/с). Початкову швидкість в моль·л<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> реакції кополімеризації на початкових стадіях було перераховано зі значень швидкості, яку визначали графічним методом.

$$W_{\text{поч}} = \frac{[M] \cdot w_{\text{поч}} \left(\frac{\%}{\text{с}}\right)}{100\%} \quad (1)$$

$W_{\text{поч}}$  — початкова швидкість кополімеризації, моль·л<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>;

$[M]$  — загальна концентрація ненасичених груп при певній температурі, що дорівнює 6,12 моль/л;

$W_{\text{поч}}^{(6)}$  — швидкість кополімеризації на початкових стадіях процесу, визначена за графіком, %/с.

Температурний коефіцієнт кополімеризації розраховували за наступною формулою:

$$\gamma = \frac{W_{60}}{W_{50}} \quad (2)$$

де:  $\gamma$  — температурний коефіцієнт швидкості реакції;

$W_{50}, W_{60}$  — швидкості кополімеризації на початкових стадіях при 50 °С та 60 °С, моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

*Елементний аналіз.* Вміст германію, фосфору та інших металів визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою з використанням оптичного емісійного спектрометра Optima 8000 ICP-OES. Концентрацію Нітрогену встановлювали за методом К'ельдаля [13] із застосуванням напівавтоматичного дистилятора UDK 139 Velp Scientifica.

Результати (розраховано/знайдено, %) наведено нижче:

- 1 — C<sub>3</sub>H<sub>24</sub>GeNO<sub>17</sub>P<sub>3</sub> — Ge 14.19/14.08; N 2.73/2.67; P 18.18/18.04.
- 2 — C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>GeN<sub>3</sub>O<sub>13</sub>P<sub>3</sub> — Ge 12.19/12.10; N 7.05/7.00; P 15.61/15.52.
- 3 — C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>GeN<sub>3</sub>O<sub>17</sub>P<sub>3</sub> — Ge 10.50/10.38; N 6.07/6.01; P 13.45/13.54.
- 4 — C<sub>3</sub>H<sub>24</sub>CoGeNO<sub>17</sub>P<sub>3</sub> — Ge 12.72/12.68; N 2.45/2.47; P 16.30/16.24; Co 10.34/10.27.
- 5 — C<sub>3</sub>H<sub>24</sub>NiGeNO<sub>17</sub>P<sub>3</sub> — Ge 12.72/12.63; N 2.45/2.40; P 16.30/16.26; Ni 10.34/10.26.
- 5 — C<sub>3</sub>H<sub>20</sub>CuGeNO<sub>15</sub>P<sub>3</sub> — Ge 13.45/13.33; N 2.59/2.47; P 17.23/17.17; Cu 11.86/11.78.

*Термогравіметричний аналіз* проводили на дериватографі Q-1500Д у повітряній атмосфері в діапазоні температур 20–1000 °С при швидкості нагрівання 10 °С/хв.

*ІЧ-спектри поглинання* в області 400–4000 см<sup>-1</sup> реєстрували на спектрофотометрі Frontier (PerkinElmer) із використанням таблеток КВг. Інтерпретацію спектрів проводили відповідно до [14, 15].

*Мас-спектри*, отримані методом електроспрей-іонізації (ESI), записували на тричетвертному мас-спектрометрі TSQ Fortis Triple Quadrupole (ThermoFisher Scientific, США).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Елементний аналіз одержаних речовин **1–6** показав, що співвідношення елементів в них є різним: Ge : N : P = 1 : 1 : 3 (сполука **1**), Ge : N : P = 1 : 3 : 3 (сполуки **2, 3**), Ge : N : P : Co (Ni, Cu) = 1 : 1 : 3 : 1 (сполуки **4–6**), отже реалізуються співвідношення Ge : Ntph = 1 : 1 (сполука **1**), Ge : Ntph : bipu = 1 : 1 : 1 (сполука **2**), Ge : Ntph : phen = 1 : 1 : 1 (сполука **3**), Ge : Ntph : Co (Ni, Cu) = 1 : 1 : 1 (сполуки **4–6**).

Термічний розклад (до 350 °С) комплексонатів германію **1–6** складається з двох процесів: дегідратації (до 200 °С) та деаквації (після 200 °С), що супроводжується видаленням у газову фазу відповідної кількості молекул крис-

талізаційної та координованої води (табл. 1). Як приклад на рис. 2 наведено термогравіграму комплексу з 2,2'-біпіридином.

При високих температурах відбувається деструкція органічної частини молекули, вигорання вуглецевих залишків і формування кінцевих продуктів — суміші германій(IV) пірофосфату та фосфор(V) оксиду для 1–3 або пірофосфату 3d-металу для 4–6.

Таблиця 1

Терморозклад комплексів 1–6 на першому етапі

Table 1

Thermal decomposition of complexes 1–6 at the first stage

| № | $\Delta t$ (ДТА), °C | Характер процесу    | Втрата маси, % |             |
|---|----------------------|---------------------|----------------|-------------|
|   |                      |                     | знайдено       | розраховано |
| 1 | 60–150               | –6 H <sub>2</sub> O | 21,00          | 21,11       |
|   | 150–270              | –2 H <sub>2</sub> O | 7,00           | 7,04        |
| 2 | 60–140               | –2 H <sub>2</sub> O | 6,00           | 6,04        |
|   | 140–290              | –2 H <sub>2</sub> O | 6,00           | 6,04        |
| 3 | 60–200               | –6 H <sub>2</sub> O | 15,00          | 15,62       |
|   | 200–310              | –2 H <sub>2</sub> O | 5,00           | 5,21        |
| 4 | 60–140               | –2 H <sub>2</sub> O | 6,30           | 6,31        |
|   | 140–300              | –6 H <sub>2</sub> O | 18,00          | 18,92       |
| 5 | 60–150               | –2 H <sub>2</sub> O | 6,20           | 6,31        |
|   | 150–300              | –6 H <sub>2</sub> O | 18,20          | 18,92       |
| 6 | 60–150               | –1 H <sub>2</sub> O | 4,00           | 3,33        |
|   | 150–320              | –5 H <sub>2</sub> O | 16,00          | 16,68       |

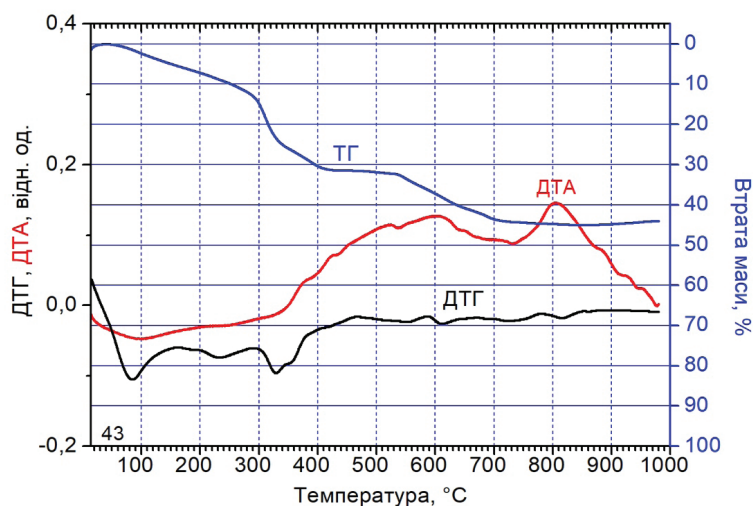


Рис. 2. Термогравіграма комплексу 2 з біпу

Fig. 2. Thermogravigram of complex 2 with bipy

В ІЧ-спектрі нітрлотриметилфосфонової кислоти спостерігаються смуги, характерні для амінополікарбонівих та фосфоновоїх кислот. Відзначені валентні коливання фосфоновоїх груп  $\nu(\text{P}=\text{O})$  при  $1200\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O}) = 1060$  та  $980\text{ см}^{-1}$ , характеристична смуга  $\nu(\text{P}-\text{C}) = 720\text{ см}^{-1}$ , а також ряд коливань  $\nu(\text{C}-\text{H})$  в області  $2850\text{--}2960\text{ см}^{-1}$  та  $\delta(\text{CH}_2)$  при  $1350\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  [15, 16].

Присутність в синтезованих сполуках молекул кристалізаційної води підтверджується наявністю смуг валентних коливань  $\nu(\text{OH})$  в їхніх ІЧ-спектрах в діапазоні  $3435\text{--}3391\text{ см}^{-1}$  (табл. 2). У всіх ІЧ-спектрах синтезованих комплексів присутня смуга деформаційних коливань координованих молекул води  $\delta(\text{H}_2\text{O}) \sim 1640\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про координацію води як до германію в **1–6**, так і до 3d-металу в **4–6**.

В комплексах **1–3** наявні смуги  $\nu(\text{P}=\text{O})$  при  $1200\text{--}1176\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O})$  при  $\sim 1160$  та  $990\text{ см}^{-1}$ , в той час як в **4–6** смуги  $\nu(\text{P}=\text{O})$  та  $\nu(\text{P}-\text{O})$  вирівнюються, спостерігаються лише дві смуги в області  $1160$  та  $1060\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про депротонування та зв'язування усіх фосфоновоїх груп.

Таблиця 2

Найбільш характеристичні смуги коливань в ІЧ-спектрах сполук **1–6**

Table 2

The most characteristic vibration bands in the IR-spectra of compounds **1–6**

| №        | $\nu(\text{OH})$ | $\delta(\text{H}_2\text{O})$ | $\nu(\text{P}=\text{O}), \nu(\text{P}-\text{O})$ | $\nu(\text{P}-\text{C})$ | $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ |
|----------|------------------|------------------------------|--|--------------------------|---------------------------|
| <b>1</b> | 3400             | 1638                         | 1200, 1060, 980                                  | 720                      | 620                       |
| <b>2</b> | 3414             | 1638                         | 1174, 1061, 998                                  | 730                      | 611                       |
| <b>3</b> | 3391             | 1636                         | 1186, 1062, 999                                  | 745                      | 613                       |
| <b>4</b> | 3415             | 1640                         | 1156, 1061                                       | 750                      | 605                       |
| <b>5</b> | 3413             | 1641                         | 1159, 1063                                       | 746                      | 617                       |
| <b>6</b> | 3435             | 1647                         | 1169, 1061                                       | 751                      | 608                       |

В комплексах **1–3** наявні смуги  $\nu(\text{P}=\text{O})$  при  $1200\text{--}1176\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}-\text{O})$  при  $\sim 1160$  та  $990\text{ см}^{-1}$ , в той час як в **4–6** смуги  $\nu(\text{P}=\text{O})$  та  $\nu(\text{P}-\text{O})$  вирівнюються, спостерігаються лише дві смуги в області  $1160$  та  $1060\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про депротонування та зв'язування усіх фосфоновоїх груп.

Екзо-ліганди в **2, 3** приєднуються до комплексного аніону шляхом протонування атомів Нітрогену, утворюючи катіон. Наявність цих смуг деформаційних коливань груп  $\text{C}-\text{H}$  при  $868$  та  $847\text{ см}^{-1}$ , валентних коливань  $\text{C}-\text{C}$  ароматичного кільця поблизу  $1318\text{ см}^{-1}$  та деформаційних коливань  $\text{C}-\text{C}$  у ділянці близько  $700\text{ см}^{-1}$  однозначно свідчить про присутність у структурах комплексів **2** і **3** протонуваних за атомом Нітрогену гетероциклічних фрагментів 1,10-фенантроліну та 2,2'-біпіридину.

Мас-спектрометрично вивчено поведінку катіонів та аніонів у розчині. Мас-спектри ESI(-) в негативній полярності комплексів **1–3** схожі та містять сигнали аніонів нітрлотриметилфосфонової кислоти  $\text{H}_3\text{Ntph}^-$  ( $m/z = 298$ )

та  $\text{H}_4\text{Ntph}^{2-}$  ( $m/z = 148,5$ ), а також комплексної кислоти  $[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  ( $m/z = 399,9$ ) та  $[\text{Ge}(\text{Ntph})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  ( $m/z = 199,5$ ) (рис. 3а).

Мас-спектр сполуки  $\text{ESI}(+)$  в позитивній полярності комплексу **2** містить сигнал  $\text{Hbipy}^+$  ( $m/z = 157$ ), а комплексу **3** містить сигнал  $\text{Hphen}^+$  ( $m/z = 181$ ). Мас-спектри  $\text{ESI}(-)$  в негативній полярності комплексів **4–6** також містять сигнали аніонів  $\text{H}_5\text{Ntph}^-$  ( $m/z = 298$ ),  $\text{H}_4\text{Ntph}^{2-}$  ( $m/z = 148,5$ ),  $[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  ( $m/z = 399,9$ ) та  $[\text{Ge}(\text{Ntph})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  ( $m/z = 199,5$ ). Відмінністю є наявність сигналів  $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{Ntph})]^-$  ( $m/z = 354$ ),  $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{Ntph})]^-$  ( $m/z = 359$ ), що свідчить про утворення гетерометалічних комплексів. Мас-спектр сполук  $\text{ESI}(+)$  в позитивній полярності містять сигнали фрагментів розкладу комплексів, що важко ідентифікувати.

Враховуючи результати різних методів дослідження комплексів **1–6** та характерні для металів координаційні числа, можна запропонувати молекулярні  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Ntph})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $(\text{Hbipy})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $(\text{Hphen})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**) та структурні формули синтезованих сполук (без урахування кристалізаційної води) (рис. 3, 4).

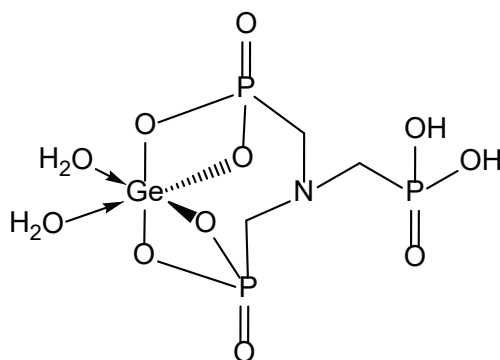


Рис. 3. Схема будови комплексної кислоти **1**

Fig. 3. Structural scheme of complex acid **1**

Проведено модифікацію поліглікольмалеїнатфталату новими комплексами  $(\text{Hphen})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**) (сполуки **1**, **2** та **4** не розчинялись в досліджуваних системах). Концентрація модифікуючого агента складала 0,01 моль/л. Модифіковані ПГМФ сушили при 180 °С та проводили їх радикальну кополімеризацію з ММА при температурах 50 та 60 °С. Співвідношення комономерів складало 1:1, концентрація ініціатору ПБ дорівнювала 0,01 моль/л.

В табл. 3 наведено розрахунки швидкості кополімеризації на початкових стадіях при 50 °С та 60 °С з використанням в якості модифікаторів комплексів  $(\text{Hphen})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**) та значення температурного коефіцієнту  $\gamma$ .

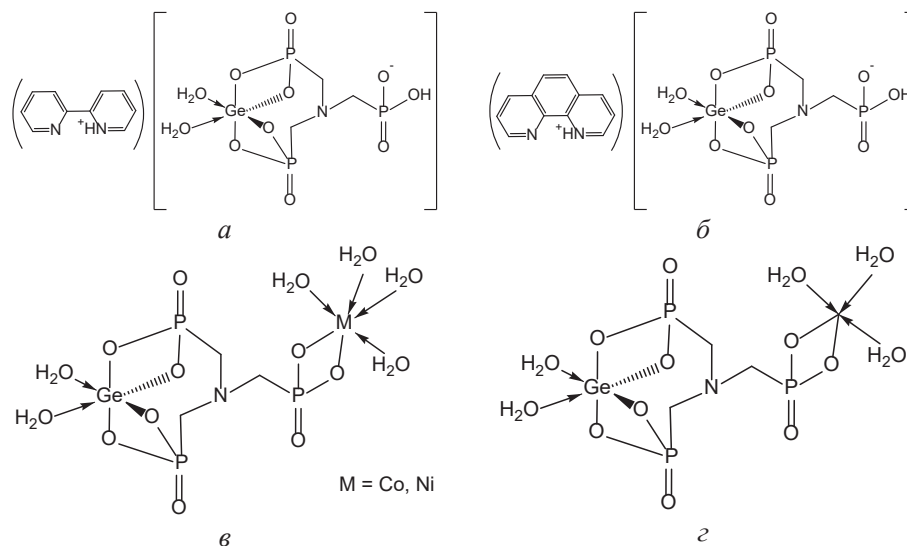


Рис. 4. Схеми будови комплексів 2 (а), 3 (б), 4, 5 (в), 6 (з)

Fig. 4. Structural diagrams of complexes 2 (a), 3 (b), 4, 5 (v), 6 (z)

Таблиця 3

Початкова швидкість кополімеризації модифікованих ПГМФ з ММА  
та температурний коефіцієнт реакції ( $C_{\text{компл}} = 0,01$  моль/л,  $C_{\text{МБ}} = 0,01$  моль/л)

Table 3

Initial rate of copolymerization of modified PGMP with MMA  
and temperature coefficient of reaction ( $C_{\text{compl}} = 0.01$  mol/L,  $C_{\text{PB}} = 0.01$  mol/L)

| Модифікатор      | $W, \cdot 10^3$ моль $\cdot$ л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$ |       | Температурний коефіцієнт $\gamma$ |
|------------------|---|-------|-----------------------------------|
|                  | 50 °C   | 60 °C |                                   |
| Без модифікатору | 10,64   | 18,22 | 1,71                              |
| Комплекс 3       | 3,15  | 7,94  | 2,52                              |
| Комплекс 5       | 1,85  | 2,87  | 1,55                              |
| Комплекс 6       | 2,59  | 4,62  | 1,78                              |

Таким чином, серед сполук, що були досліджені як модифікатори, лише комплекс з нікелем  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) забезпечує значення температурного коефіцієнту нижче, ніж за відсутності модифікатору. Решта сполук підвищують  $\gamma$ .

Загалом можна відзначити, що хімічна модифікація поліглікольмалеїнат-фталату новим гетерометалічним комплексом германію(IV) та нікелю(II) з нітрилотриметилфосфоновою кислотою істотно знижує температурний коефіцієнт реакції його кополімеризації та підвищує безпечність процесу затвердіння

під час формування великих блоків. В цьому плані перспективним напрямом подальших досліджень є пошук нових модифікаторів серед комплексних сполук фосфонових кислот.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Fakirov S. Fundamentals of polymer science for engineers. New York: Wiley-VCH GmbH, 2017. 386 p. <https://doi.org/10.1002/9783527802180>
2. Yokozawa T., Ohta Y. Control of polycondensation. *Macromolecular Engineering: From precise synthesis to macroscopic materials and applications*. New York: Wiley-VCH GmbH, 2022. Polymer synthesis II. <https://doi.org/10.1002/9783527815562.mme0013>
3. Kricheldorf H. R. The polycondensation processes of the chemical evolution. *Life by chemical evolution. A review and evaluation of experiments and hypotheses*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2025. P. 55–67. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-70752-4\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-70752-4_3)
4. Chervakov D. O., Ved V. V., Fedan V. V., Sukhyi K. M., Chervakov O. V. The influence of solid-state polycondensation of polyethylene terephthalate on its rheological properties. *Питання хімії та хімічної технології*. 2024, (6), 144–149. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-157-6-144-149>
5. Кіосе О. О., Савін С. М., Афанасенко Е. В. Солі та подвійні тартратогерманати/станнати 3d-металів як модифікатори ненасичених олігоестерів. *Питання хімії та хімічної технології*. 2023, (2), 67–74. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-67-74>
6. Кіосе О. О., Савін С. М., Сейфулліна І. Й., Марцинюк О. Е., Чебаненко О. А. Вплив біметалічних комплексів германію(IV) як модифікаторів ненасиченого олігоестеру на кінетику його кополімеризації з метилметакрилатом. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2021, 26(4(80)), 61–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).250928](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).250928)
7. Кіосе О. О., Савін С. М. Кополімеризація ненасичених олігоестерів, що модифіковані нітрогенвмісними сполуками, з метилметакрилатом. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2023, 28(1(84)), 45–52. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277059](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277059)
8. Öz N., Akar A. Aminomethylene phosphonic acid-ceric ion redox systems for aqueous polymerization of vinyl monomers. *Eur. Polymer J.* 2000, 36(1), 193–199. [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(99\)00034-8](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(99)00034-8)
9. Du J., Zhang F., Liang X., Qu F. Influence of chemical composition on the proton conductivity of microporous organic polymers entrapped in nitrilotrimethylphosphonic acid. *New J. Chem.* 2021, 45(36), 16461–16468. <https://doi.org/10.1039/d1nj02385c>
10. Du J., Lin H., Guo W., Zhang F., Qu F., Wen C., Feng L., Liang X. Phosphonic acid loaded covalent imine networks for proton-conducting membranes. *Polymer*. 2020, 201, 122632. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122632>
11. Іванов С. В., Трачевський В. В., Тітова О. С., Столярова Н. В., Єфименко В. В. Технологія виробництва високомолекулярних сполук. Київ: НАУ, 2008. 52 с.
12. Савін С. Н. Кінетика полімеризації олигомерних систем с підвищеною вязкістю. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2014, 18(1(45)), 71–81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710)
13. Гирля Л. М., Кельїна С. Ю. Аналітична хімія. Миколаїв: МДАУ, 2012. 247 с.
14. Bellamy L. J. The infra-red spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1975. 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
15. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. 6th ed. New York: Wiley-VCH GmbH, 2009. 403 p.
16. Kołodzyńska D., Geça M., Siek M., Hubicki Z. Nitrilotris(methylenephosphonic) acid as a complexing agent in sorption of heavy metal ions on ion exchangers. *Chem. Eng. J.* 2013, 215–216, 948–958. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.054>
17. Zenobi M. C., Luengo C. V., Avena M. J., Rueda E. H. An ATR-FTIR study of different phosphonic acids in aqueous solution. *Spectrochim. Acta Part A*. 2008, 70(2), 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.07.043>

Стаття надійшла до редакції 01.10.2025

Стаття прийнята до друку після рецензування 21.11.2025

Стаття опублікована 29.12.2025

**L. V. Martsynko, S. M. Savin, O. E. Martsynko, O. O. Kiose**

Odesa I. I. Mechnikov National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education,  
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine;  
e-mail: lborn@ukr.net

**RESEARCH OF THE COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH POLYGLYCOL MALEINE PHTHALATES MODIFIED BY NEW GERMANIUM(IV) COMPLEXES WITH NITRILOTRIMETHYLPHOSPHONIC ACID**

Methods were developed, and six new coordination compounds  $\text{Ge}(\text{H}_2\text{Ntph})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $(\text{Hbipy})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $(\text{Hphen})[\text{Ge}(\text{HNtph})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-Ntph})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**6**) ( $\text{H}_6\text{Ntph}$  — nitrilotrimethylphosphonic acid,  $\text{bipy}$  — 2,2-bipyridine,  $\text{phen}$  — 1,10-phenanthroline) were isolated. The composition and structure of the obtained compounds were determined by methods of elemental analysis, IR spectroscopy, mass spectrometry, and thermogravimetry. Taking into account the results of various methods of studying complexes and the coordination numbers characteristic of metals, molecular and structural formulas of the synthesized compounds were proposed.

Polyglycol maleate phthalates were modified with several new complexes (the concentration of the modifying agent was 0.01 mol/L), and their copolymerization with methyl methacrylate was investigated at 50 °C and 60 °C, with the temperature coefficient of the radical copolymerization reactions calculated. The initial rate of copolymerization was determined by dilatometry using collapsible dilatometers. The dilatometer was placed in a thermostat at a temperature of 50 or 60 ± 0.1 °C. Readings were taken from the moment the required temperature was reached. The decrease in the volume of the mixture was recorded every 5 minutes using a KM-6 cathetometer with an accuracy of 0.01 mm. The ratio of comonomers was 1:1, and the concentration of the initiator, benzoyl peroxide, was 0.01 mol/l.

It was found that among the compounds studied as modifiers, only the complex of germanium(IV) and nickel(II) with nitrilotrimethylphosphonic acid (**5**) provided a temperature coefficient value lower than in the absence of the modifier. The remaining compounds increase  $\gamma$ . It was demonstrated that the chemical modification of polyglycol maleate phthalate with a new heterometallic complex (**5**) significantly reduced the temperature coefficient of its copolymerization reaction and enhanced the safety of the curing process during the formation of large blocks. In this regard, a promising direction for further research is the search for new modifiers among complex compounds of phosphonic acids.

**Keywords:** germanium, nitrilotrimethylphosphonic acid, coordination compounds, oligoester modifiers, polycondensation, copolymerization.

## REFERENCES

1. Fakirov S. Fundamentals of polymer science for engineers. New York: Wiley-VCH GmbH, 2017. 386 p. <https://doi.org/10.1002/9783527802180>
2. Yokozawa T., Ohta Y. Control of polycondensation. *Macromolecular Engineering: From precise synthesis to macroscopic materials and applications*. New York: Wiley-VCH GmbH, 2022. Polymer synthesis II. <https://doi.org/10.1002/9783527815562.mme0013>
3. Kricheldorf H. R. The polycondensation processes of the chemical evolution. *Life by chemical evolution. A review and evaluation of experiments and hypotheses*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2025. P. 55–67. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-70752-4\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-70752-4_3)
4. Chervakov D. O., Ved V. V., Fedan V. V., Sukhyy K. M., Chervakov O. V. The influence of solid-state polycondensation of polyethylene terephthalate on its rheological properties. *Pitannâ him. him. tehnol.* [Issues of Chemistry and Chemical Technology]. 2024, (6), 144–149. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-157-6-144-149>
5. Kiose O. O., Savin S. M., Afanasenko E. V. Soli ta podviini tartratohermanaty/stannaty 3d-metaliv yak modifyfikatory nenasychenykh olihoesteriv [Salts and double tartratohermanates/stannates of 3d-metals as modifiers of unsaturated oligoesters]. *Pitannâ him. him. tehnol.* [Issues of Chemistry and Chemical Technology]. 2023, (2), 67–74. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-147-2-67-74> [in Ukrainian].
6. Kiose O. O., Savin S. M., Seifullina I. Y., Martsinko O. E., Chebanenko O. A. Vplyv bimetalichnykh kompleksiv hermaniiu(IV) yak modifyikatoriv nenasychenoho olihoesteru na kinetyku yoho kopolimeryzatsii z metylmetakrylatom [Influence of bimetallic complexes germanium(IV) as modifiers of unsaturated oligoester on the kinetics of its copolymerization with methylmethacrylate]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2021, 26(4(80)), 61–69. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).250928](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).250928) [in Ukrainian].
7. Kiose O. O., Savin S. M. Kopolimeryzatsiia nenasychenykh olihoesteriv, shcho modifykovanii nitrohenvmisnymi spolukamy, z metylmetakrylatom [Copolymerization of unsaturated oligoesters modified with nitrogen-containing compounds with methyl methacrylate]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2023, 28(1(84)), 45–52. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1\(84\).277059](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.1(84).277059) [in Ukrainian].
8. Öz N., Akar A. Aminomethylene phosphonic acid-ceric ion redox systems for aqueous polymerization of vinyl monomers. *Eur. Polymer J.* 2000, 36(1), 193–199. [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(99\)00034-8](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(99)00034-8)
9. Du J., Zhang F., Liang X., Qu F. Influence of chemical composition on the proton conductivity of microporous organic polymers entrapped in nitrilotrimethylphosphonic acid. *New J. Chem.* 2021, 45(36), 16461–16468. <https://doi.org/10.1039/d1nj02385c>
10. Du J., Lin H., Guo W., Zhang F., Qu F., Wen C., Feng L., Liang X. Phosphonic acid loaded covalent imine networks for proton-conducting membranes. *Polymer.* 2020, 201, 122632. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122632>
11. Ivanov S. V., Trachevskiy V. V., Titova O. S., Stolarova N. V., Yefymenko V. V. Tekhnolohiia vyrobnytstva vysokomolekuliarnykh spoluk [High-molecular compound manufacturing technology]. Kyiv: NAU, 2008. 52 p. [in Ukrainian].
12. Savin S. N. Kinetika polimerizatsii oligomernykh sistem s povyshennoy vyazkost'yu [Kinetics of polymerisation of oligomeric systems with enhanced viscosity]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* [Odesa National University Herald. Chemistry]. 2014, 18(1(45)), 71–81. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1\(45\).31710](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.1(45).31710) [in Russian].
13. Hyrlia L. M., Kelina S. Yu. Analychna khimiia. Mykolaiv: MDAU, 2012, 247 p. [in Ukrainian].
14. Bellamy L. J. The infra-red spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1975. 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
15. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. 6th ed. New York: Wiley-VCH GmbH, 2009. 403 p.
16. Kołodyńska D., Geça M., Siek M., Hubicki Z. Nitrilotris(methylenephosphonic) acid as a complexing agent in sorption of heavy metal ions on ion exchangers. *Chem. Eng. J.* 2013, 215–216, 948–958. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.054>
17. Zenobi M. C., Luengo C. V., Avena M. J., Rueda E. H. An ATR-FTIR study of different phosphonic acids in aqueous solution. *Spectrochim. Acta Part A.* 2008, 70(2), 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.07.043>

## ORCID iDs

- Л. В. Марцино: <https://orcid.org/0009-0008-7143-6094>  
С. М. Савін: <https://orcid.org/0009-0001-0764-2618>  
О. Е. Марцино: <https://orcid.org/0000-0002-3374-5987>  
О. О. Кіосе: <https://orcid.org/0000-0002-0594-994X>