



УДК 541.49

**Мухаметшина Румия Мугаллимовна**

кандидат химических наук, доцент

E-mail: [rumya211@yandex.ru](mailto:rumya211@yandex.ru)

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г.Казань, ул. Зеленая, д. 1

**Морозов Владимир Иванович**

кандидат химических наук

E-mail: [vmorozov@iopc.ru](mailto:vmorozov@iopc.ru)

**Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова**

Адрес организации: 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

### **Исследование комплексов меди(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой методом электронного парамагнитного резонанса**

#### **Аннотация**

*Постановка задачи.* Цель исследования – изучение процессов комплексообразования меди(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой и выявление возможности применения оксиэтилидендифосфоновой кислоты в качестве лигандов ионов меди(II) для получения стабильных растворов химического меднения.

*Результаты.* Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучено формирование комплексов меди(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой. Предложен способ обработки данных ЭПР-измерений для расчета распределения комплексных форм в виде зависимости  $\frac{d\Pi}{d\rho H} - f(\rho H)$ , где  $\Pi$  – параметр спектра ЭПР, который представляется перспективным для описания парамагнитных систем, характеризующихся сложными равновесиями с небольшими относительно ширины линии изменениями магнитных параметров. Установлены составы и рассчитаны константы устойчивости комплексов при различных рН-средах.

*Выводы.* Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что изучены новые материалы на основе комплексов меди с оксиэтилидендифосфоновой кислотой. Установлено, что оксиэтилидендифосфоновая кислота образует устойчивые комплексные соединения с ионами меди(II) и является перспективным лигандом для получения качественных металлических покрытий.

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, комплексообразование, химическое меднение, лиганд, оксиэтилидендифосфоновая кислота.

#### **Введение**

Современное развитие строительной отрасли трудно представить без применения достижений химии в области синтеза новых химических веществ и материалов. В последние десятилетия широкое применение в строительстве получили полимерные материалы в качестве разнообразных защитных и декоративных покрытий. Перспективным направлением развития данной области является совершенствование технологических процессов получения металлизированных пластмасс. Металлизированные пластмассы обладают износостойкостью, химической устойчивостью, теплостойкостью и механической прочностью, имеют декоративный вид и устойчивы к свету. Благодаря этим свойствам металлизированная пластмасса широко используется в дорожно-строительной отрасли [1].

Одной из важных проблем получения металлизированных пластмасс является выбор комплексообразующих агентов для составления технологических растворов. В настоящее время разработано и внедрено в производство большое число комплексных соединений для осаждения металлов [2-4]. Однако поиск новых, более эффективных лигандов, позволяющих получать покрытия с заданными функциональными свойствами, является актуальной задачей и постоянно привлекает внимание исследователей.

Для оптимизации и разработки перспективных технологических процессов получения металлопокрытий необходимы экспериментальные исследования процессов комплексообразования. С этой точки зрения значительный теоретический и практический интерес представляет изучение закономерностей комплексообразования комплексных ионов меди(II) оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислотой.

Выбор в качестве лиганда меди(II) оксиэтилендифосфоновой кислоты можно объяснить ее высокими комплексообразующими свойствами. ОЭДФ – это многоосновная кислота, которая может служить комплексоном в широкой области pH. Соединение нетоксично и доступно в промышленном масштабе. Одной из задач исследования было изучение возможности применения ОЭДФ в качестве лигандов ионов меди(II) в растворах химического меднения, поскольку применяемые в настоящее время на практике растворы химического меднения обладают недостаточной стабильностью, а комплексообразующий агент играет важную роль в обеспечении необходимой стабильности растворов. В связи с проблемой малоотходного производства повышение стабильности растворов химического меднения и разработка новых эффективных технологических процессов является актуальной задачей.

### Метод электронного парамагнитного резонанса

Для изучения процессов комплексообразования в исследуемых системах был применен метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который является одним из наиболее чувствительных к изменениям в строении и составе первой координационной сферы металла-комплексообразователя. Основы метода ЭПР и его применение для исследования реакций комплексообразования и состояния парамагнитных ионов в растворах изложены в ряде работ [5-8].

Основными параметрами спектров ЭПР является интенсивность и ширина линий,  $g$ -фактор и константа сверхтонкого взаимодействия, которые зависят от симметрии ближайшего окружения центрального иона, так и от природы лиганда.

В данной работе на основе анализа и обработки параметров спектров ЭПР жидких и замороженных растворов установлено вероятное строение образующихся комплексных ионов, а также рассчитаны константы равновесий комплексообразования. Спектры ЭПР записывались на спектрометре РЭ-1306, оборудованном калибратором магнитного поля, собранного на основе измерителя магнитной индукции III-I-I. Образцы помещались в калиброванные капилляры из стекла, которое не давало сигнала ЭПР в рабочей области магнитных полей. Спектры ЭПР снимали при 298 и 77К в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Измерение  $g$  – факторов исследуемых комплексов проводили путем сравнения с  $g$  – фактором ДФПГ.

Определение плотности неспаренного электрона на центральном атоме проводили по формуле:

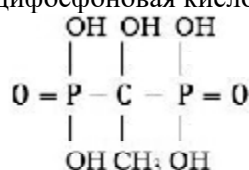
$$\alpha^2 = \frac{A_{\parallel}}{P} + (g_{\parallel} - 2,0023) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2,0023) + 0,04,$$

где  $P$  – константа, характеризующая сверхтонкое взаимодействие в свободном незакомплексованном центральном атоме. Значения  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$  определялись из спектров, снятых при температуре жидкого азота. Расчет констант равновесий комплексообразования проводился с использованием программы *CPESSP* (Chemical Parametres of Equilibria in Solutions with Solid Phases) [9].

### Исследование процессов комплексообразования в системе Cu(II)–ОЭДФ–H<sub>2</sub>O

При исследовании процессов осаждения металлов необходимо знание состава и устойчивости образующихся комплексов, их структуры и симметрии ближайшего окружения. Литературные данные о комплексообразовании меди(II) с оксиэтилендифосфоновой кислотой являются противоречивыми и не дают полного представления о составе и устойчивости образующихся комплексов. Кроме того, исследование равновесий комплексообразования проводилось в области pH до 10. В связи с этим представляется необходимым изучение процессов комплексообразования Cu(II) с ОЭДФ в более широкой области pH с целью разработки перспективных технологических процессов нанесения медных покрытий.

Пятиосновная оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ,  $H_5L$ ) имеет строение:



Для изучения состава и строения комплексов  $\text{Cu(II)}$  с ОЭДФ в водных растворах при изменении кислотности от 0,5 до 13 был использован метод ЭПР [4]. Параметры спектров ЭПР тонко реагируют на изменения в составе координационной сферы металл-комплексообразователя. Систематические исследования тетрагональных комплексов меди с различными аксиальными и экваториальными лигандами позволили обнаружить четкую корреляцию между параметрами спектров ЭПР и электрон-дативными свойствами лигандов [8, 9]. Так усиление  $\sigma$ -дативности плоскостных лигандов вызывает увеличение константы сверхтонкой структуры (СТС) и уменьшение величины  $g$ -фактора; для аксиальных лигандов эта зависимость имеет обратный характер.

Изменения в параметрах спектров ЭПР достигают наибольших значений, если идет замещение одного сорта лигандов (например, кислородсодержащих) на лиганды другого сорта (например, азотсодержащие), так как донорные способности таких лигандов существенно различны [10]. Замещение же в процессе комплексообразования молекул воды в координационной сфере акваиона меди на молекулы ОЭДФ, конечно, должно вызывать значительно меньшие изменения в величинах параметров спектров ЭПР, так как окружение меди остается чисто кислородным. Тем не менее последовательное увеличение  $\text{pH}$  в системе  $\text{Cu(II)}\text{-OЭДФ-H}_2\text{O}$  при переходе от кислой области к щелочной (шаг изменения  $\text{pH}$  составлял 0,2-0,5) позволяет четко зафиксировать систематические и воспроизводимые изменения в параметрах и форме спектров ЭПР при образовании различных форм комплексов. Отметим, что в работе рассматривали спектры ЭПР только растворимых комплексов; спектры ЭПР комплексов, выпадающих в осадок, не изучали.

На рис. 1-3 представлены характерные спектры ЭПР комплексов меди в различных областях  $\text{pH}$  при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Определенные из спектров ЭПР значения  $A_{//}$ ,  $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$ , и  $g_o$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Параметры спектров ЭПР комплексов меди(II) с ОЭДФ в застеклованных растворах (77 К) при различных значениях  $\text{pH}$ -среды**

pH	Параметры спектров ЭПР				Условные обозначения типа спектра
	$g_{//}(\pm 0,003)$	$g_{\perp}(\pm 0,003)$	$A_{//}(\pm 1), \text{э}$	$g_o(\pm 0,003)$	
0,5	2,420	2,057	127	-	A
1-5,5	2,430	2,065	119	-	I
1-6	2,430	2,066	124	-	I'
1-2	-	-	-	2,19	II
6-9	2,400	2,053	128,5	-	III
6-7,5	-	-	-	2,17	IV
10-12	2,390	2,045	133,5	-	V

Форма спектров ЭПР и значения параметров спин-гамильтониана ионов меди в водном растворе ОЭДФ при  $\text{pH}$  0,5 для избытка лигандов и в области  $\text{pH}$  0,5-1,3 для недостатка лигандов не отличается от соответствующих параметров и формы спектров ЭПР аквакомплексов меди (A). Выше этих значений  $\text{pH}$  отмечается участие различных форм ОЭДФ в комплексообразовании с металлом, причем в каждой области  $\text{pH}$  превалирует определенный вид комплексов. Так, при избытке лигандов по отношению к меди ( $[\text{Cu}]:[\text{OЭДФ}] = 1:5$ ) в кислой и слабощелочной областях при 77 К наблюдается анизотропный спектр с разрешенными в параллельной ориентации компонентами сверхтонкой структуры, а при комнатной температуре – изотропный асимметричный спектр с неразрешенной СТС ( $g_o=2,18$ ).

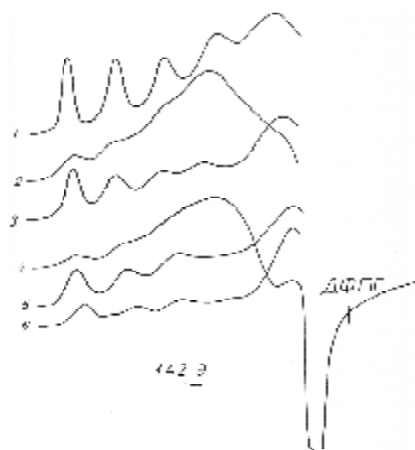


Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов  $\text{Cu(II)}$  с ОЭДФ в застеклованных растворах при различных значениях рН среды: 1 – 0,5; 2 – 1,52; 3 – 3,0; 4 – 6,5; 5 – 9,6; 6 – 11,5;  $C_{\text{Cu(II)}} = 0,05$  моль/л;  $C_{\text{ОЭДФ}} = 0,25$  моль/л (иллюстрация авторов)

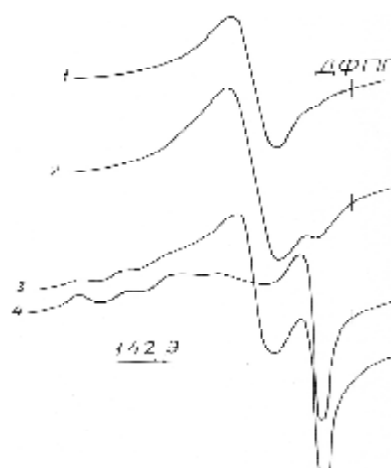


Рис. 2. Спектры ЭПР комплексов  $\text{Cu(II)}$  с ОЭДФ в застеклованных растворах при рН 7,5 и различном соотношении металл – лиганд: 1 – 2:1; 2 – 1:1; 3 – 1:2; 4 – 1:4;  $C_{\text{Cu(II)}} = 0,05$  моль/л. Спектры записаны при разном усилении (иллюстрация авторов)

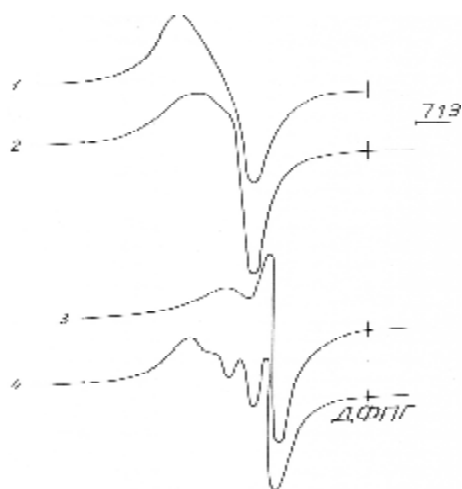


Рис. 3. Спектры ЭПР комплексов  $\text{Cu(II)}$  с ОЭДФ в жидких растворах при различных значения рН-среды: 1 – 0,5; 2 – 3,0; 3 и 4 – 10. Спектры 1-3 сняты при 293 К, а спектр 4 при 363 К.  $C_{\text{Cu(II)}} = 0,05$  моль/л;  $C_{\text{ОЭДФ}} = 0,25$  моль/л (иллюстрация авторов)

Для рассматриваемого анизотропного спектра характерно уменьшение константы  $A_{\parallel}$  и увеличение  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  (условно обозначим этот тип спектра как тип I) по сравнению с аналогичными значениями параметров для акваиона. При недостатке лигандов ( $[\text{Cu}]:[\text{ОЭДФ}] = 2:1$ ) наблюдается анизотропный спектр типа I' (табл. 1), для которого константа  $A_{\parallel}$  и имеет хотя и меньшее значение, чем для аквакомплекса, но несколько большее, чем для комплекса со спектром типа I. Наблюдаемое изменение параметров анизотропных спектров ЭПР для комплексов, образующихся в кислой области, свидетельствует об упрочнении аксиальных связей меди с лигандами. Интенсивность этих спектров максимальна при pH 3, а затем, по мере увеличения pH до 5,5, резко уменьшается, что свидетельствует о понижении в растворе концентрации комплексов, дающих эти спектры. Параллельно происходит увеличение выпадающего нерастворимого осадка, спектры ЭПР которого в данной работе не исследовали. Особенно интенсивно образование нерастворимых комплексов происходит в области pH 3,5-5,5. Начиная с pH 6, интенсивность сигнала ЭПР в растворе резко возрастает, т.е. образуются новые виды растворимых комплексов. До значения pH 9 в растворе преобладают комплексы с параметрами анизотропного спектра типа III, а в области pH 10-12 – комплексы, дающие анизотропные спектры типа V. Уменьшение  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  и увеличение  $A_{\parallel}$  в спектрах III и V этих комплексов по сравнению с аналогичными параметрами спектра аквакомплекса и спектров типа I и I' указывают на усиление плоскостных связей меди с лигандами, причем в комплексе со спектром типа V эта связь сильнее, чем в комплексе со спектром типа III. Еще раз отметим, что хотя изменения параметров анизотропных спектров, отнесенных нами к различным типам комплексов, незначительны, но их повторяемость и систематичность позволяют сделать такое отнесение достаточно уверенно.

При комнатной и более высоких температурах в условиях избытка лигандов, начиная с pH 7,5 и выше, наблюдаются изотропные спектры ЭПР с разрешенной СТС, имеющие типичный для ионов меди в растворах асимметричный вид с уширением компонент СТС в сторону меньших магнитных полей. При комнатной температуре асимметрия настолько велика, что практически четко прописывается лишь высокополевая компонента СТС. При повышении температуры спектр становится более симметричным и наблюдаются все компоненты СТС (рис. 3) (при 343K  $a_o=49,6$  э,  $g_o=2,173$ ).

В застеклованных растворах как в кислой области (pH 1-2), так и в нейтральной среде (pH 6-7,5) наряду с анизотропными спектрами, характерными для изолированных комплексов, наблюдаются изотропные сигналы (соответственно типы II и IV), значения  $g$ -факторов которых ( $g_o$ ) согласуются с величинами  $g_{cp}=(g_{\parallel}+2g_{\perp})/3$ , где  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  характеризуют положение линий соответствующих анизотропных спектров (табл. 1, рис. 1-3). Заметим, что при недостатке лигандов по отношению к меди ( $[\text{Cu}]:[\text{ОЭДФ}] = 2:1$ ) относительная концентрация комплексов, дающих изотропные сигналы, значительно превалирует над концентрацией комплексов с анизотропными спектрами (рис. 2). В то же время общее содержание комплексов при недостатке лигандов существенно меньше, чем при их избытке, т.е. при  $[\text{Cu}]:[\text{ОЭДФ}] = 1:2$  или  $1:5$ . Кроме того, при избытке лигандов концентрация комплексов с изотропным сигналом резко убывает с повышением pH-среды.

### Результаты исследований и их обсуждение

Взаимодействие меди с, вводимым в водный раствор, пятиосновым лигандом ОЭДФ оказывает заметное влияние на характер наблюдаемых спектров ЭПР. Изотропные спектры с разрешенной сверхтонкой структурой в жидких растворах и анизотропные спектры в жидких и застеклованных растворах принадлежат изолированным комплексам меди. Комплексообразующие свойства ОЭДФ находятся в большой зависимости от величины pH раствора. Согласно литературным данным [11], в кислой области в результате процесса ступенчатой диссоциации комплексообразование меди с лигандом происходит за счет вытеснения протонов из двух гидроксогрупп – по одной в каждой фосфоновой группировке – с образованием шестичленного хелатного цикла. Поскольку значения параметров спектров ЭПР указывают на усиление аксиальных связей иона металла с лигандом по сравнению с аквакомплексом, мы полагаем, что координация кислородов фосфоновых группировок происходит в результате вытеснения одной

экваториальной и одной аксиальной молекул воды в ближайшем окружении акваиона меди (комплекс со спектром типа I'). Хорошо известно, что в аквакомплексе меди аксиальные молекулы воды связаны с ионом металла гораздо слабее, чем экваториальные (вытянутый октаэдр), поэтому комплексообразование меди с лигандом более эффективно проявляется в усилении именно аксиальной связи в результате уменьшения расстояния от иона до аксиального лиганда. При избытке лигандов по отношению к меди аксиальная связь усиливается еще больше (спектр типа I), что свидетельствует о координации в аксиальном положении и второй молекулы лиганда. Таким образом, исходя из наших данных, мы можем полагать, что в кислой области в условиях недостатка лиганда образуется комплекс состава  $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L})]^0$ , а при избытке лиганда комплекс  $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L})_2]^{2-}$ .

Параметры спектров ЭПР растворимых изолированных комплексов, образующихся в щелочной области, указывают уже на усиление экваториальных связей металла с лигандом (комплексы со спектрами типа III и V). Для лигандов, содержащих фосфоновые группы, характерно образование в определенных областях pH как шестичленных [3], так и четырехчленных [12] циклов, в которых ион металла координируется с атомами кислорода или различных фосфоновых групп или одной фосфоновой группы. Учитывая тот факт, что мономерные комплексы, дающие анизотропные спектры типа III и V, образуются в основном при соотношении  $[\text{Cu}]:[\text{ОЭДФ}] = 1:2$  и выше, и сопоставляя данные, полученные нами методом ЭПР, с данными других авторов [2-7], мы можем сделать заключение, что основными мономерными формами в растворе при pH 6-9 будут  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2]^{4-}$  и при pH 10-12  $[\text{Cu}(\text{HL})_2]^{6-}$  с атомами кислорода фосфоновых групп, координированных в плоскости металла. Сильную асимметрию изотропных спектров, наблюдаемую при комнатной температуре, мы связываем с заторможенностью вращательного движения, обусловленную большой массой комплексов  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})_2$  и  $\text{Cu}(\text{HL})_2$ .

Уменьшение  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  и увеличение  $A_{\parallel}$  в спектрах этих комплексов по сравнению с аналогичными параметрами спектров аквакомплекса и комплексов  $[\text{CuH}_3\text{L}]^0$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_3\text{L})_2]^{2-}$  указывает на усиление плоскостных связей меди с лигандами. Интенсивность спектра ЭПР, обусловленного накоплением комплексной частицы  $[\text{Cu}(\text{HL})_2]^{6-}$  максимальна при pH 11, а затем, начиная с pH 11,5, интенсивность сигнала уменьшается, что может свидетельствовать об образовании биядерных комплексов. Поскольку литературные данные о составе и устойчивости образующихся комплексных ионов в щелочной области (pH 9-13) отсутствуют, на основании данных метода ЭПР производилось моделирование равновесных процессов в системе  $\text{Cu}(\text{II})\text{-ОЭДФ-H}_2\text{O}$  в виде зависимости  $\frac{d\Pi}{dpH} - f(\text{pH})$ , где  $\Pi$  – параметр спектра ЭПР. Обработкой экспериментальной зависимости  $I=f(\text{pH})$ , где  $I$  – интенсивность сигнала ЭПР, с помощью программы *CPRESSP* получены константы равновесий образования и константы устойчивости выявленных комплексных форм. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Константы равновесия образования ( $K_p$ ) и устойчивости ( $\beta$ ) комплексов меди(II) с ОЭДФ (L)**

Комплекс	$\lg K_p$	$\lg \beta$
$[\text{Cu}(\text{HL})_2]^{6-}$	-29,5	16,44
$[\text{Cu}_2(\text{HL})_2]^{4-}$	-20,04	25,9
$[\text{Cu}_2(\text{HL})\text{L}]^{5-}$	-28,71	29,23
$[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{6-}$	-39,52	30,42
$[\text{CuL}]^{3-}$	-21,65	13,32
$[\text{Cu}_2\text{L}(\text{OH})_2]^{3-}$	-33,25	29,72

В литературе имеются ограниченные сведения о применении фосфорорганических лигандов, в том числе ОЭДФ, в процессах осаждения металлопокрытий. Так как нами исследовались процессы комплексообразования меди(II) с ОЭДФ, представляет практический интерес изучение возможности получения медных покрытий из растворов на основе ОЭДФ.

Для исследования был выбран процесс химического меднения, который в настоящее время широко используется на практике для получения электропроводящего подслоя меди и самостоятельного медного покрытия на диэлектриках. Однако распространенные в производстве растворы химического меднения обладают недостаточной стабильностью и не всегда покрытие получается хорошего качества. К тому же применяемые лиганды (тарtrat, трилон Б) дефицитны.

Нами разработан раствор для химического меднения на основе комплексов меди с оксиэтилидендифосфоновой кислотой. Опыты проводились с растворами меднения, содержащим (моль/л):  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,1; лиганд (ОЭДФ) – 0,2; формальдегид – 0,3;  $\text{NaOH}$  – до pH 12,8. Как показали опыты, из растворов с ОЭДФ можно получать, хорошо сцепленные с основой, равномерные, мелкокристаллические и плотные осадки меди. Особенности процесса меднения в растворе с ОЭДФ является его высокая стабильность, хорошее качество покрытия светло-розового цвета, напоминающее гальваническую медь.

При исследовании процессов комплексообразования меди(II) с ОЭДФ нами установлено, что в сильнощелочных растворах ионы меди(II) присутствуют в основном в виде  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{6-}$  в системе  $\text{Cu(II)}-\text{OЭДФ}-\text{H}_2\text{O}$ . Были определены константы устойчивости образующихся комплексов:  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{6-}$  –  $\lg\beta=30,42$ . Если сравнить комплексы меди с ОЭДФ с традиционными в растворах химического меднения трилонатными комплексами ( $\lg\beta=21,1$ ), то оказывается, что комплексы меди с ОЭДФ являются наиболее устойчивыми, что, вероятно и обуславливает высокую стабильность растворов меднения на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты.

### Заключение

Методом электронного парамагнитного резонанса изучено формирование комплексов меди(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой. Определены константы устойчивости комплексов и области их существования. Установлено, что оксиэтилидендифосфоновая кислота образует устойчивые комплексные соединения с ионами меди(II) и является перспективным лигандом для получения качественных металлических покрытий.

### Список библиографических ссылок

1. Sakhapov R. L., Nikolaeva R. V., Gatiyatullin M. H., Makhmutov M. M. Modeling of traction-coupling properties of wheel propulsor // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Т. 738. № 2. P. 012115.
2. Дятлова Н. М., Темкина В. Я. Исследование комплексов металлов. // *Координационная химия*. 1975. Т. 1. № 1. С. 66–82.
3. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Дятлова Н. М. // *Успехи химии*. 1974. Т. 43. № 9. С. 1554–1574.
4. Schoenberg L. N. The Structure of the Complexed Copper Species in Electroless Copper Plating Solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118. № 10. P. 1571–1576.
5. Вертц Д., Болтон Д. Теория и практические приложения метода ЭПР. М. : Мир. 1975. 548 с.
6. Пентин Ю. А., Волков Л. В. Физические методы исследования в химии. М. : Мир. 2006. 683 с.
7. Ракитин Ю. В., Ларин Г. М., Минин В. В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М. : Наука. 1993. 400 с.
8. Brustolon M., Gifmello E. Electron Paramagnetic Resonance. A Practitioner's Toolkit. Hoboken : John Wiley&Sons. Inc. 2009. 553 p.
9. Сальников Ю. И., Девятков Ф. В., Журавлева Н. Е., Голодницкая Д. В. Комплексообразование кобальта(II) и никеля(II) с лимонной кислотой // *Неорганическая химия*. 1984. Т. 29. № 9. С. 2273–2276.

10. Уханова С. И. Стабилизаторы раствора химического меднения // Обмен опытом в радиопромышленности. 1983. № 2. С. 12–15.
11. Wada H., Fernando Q. *Analyt. Chem.* 1971. V. 43. № 6. 751 p.
12. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М. : Химия, 1988. 544 с.

**Mukhametshina Rumiya Mugallimovna**

candidate of chemical sciences, associate professor

E-mail: [rumya211@yandex.ru](mailto:rumya211@yandex.ru)

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

**Morozov Vladimir Ivanovich**

E-mail: [vmorozov@iopc.ru](mailto:vmorozov@iopc.ru)

**A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, RAS**

The organization address: 420088, Russia, Kazan, Arbuzov st., 8

**Study of copper(II) complexes with hydroxyethylidene diphosphonic acid by electron paramagnetic resonance method**

**Abstract**

*Problem statement.* The purpose of the research is to study the complexation of copper(II) with hydroxyethylidene diphosphonic acid and to identify the possibility of using hydroxyethylidene diphosphonic acid as ligands of copper(II) ions to obtain stable solutions of chemical copper plating.

*Results.* The formation of copper(II) complexes with hydroxyethylidene diphosphonic acid has been studied by the electron paramagnetic resonance (EPR) method. A method is proposed for processing EPR data – measurements for calculating the distribution of complex forms in the form of the dependence  $d\Pi/dpH - f(pH)$ , where P is the parameter of the EPR spectrum, which seems promising for describing paramagnetic systems characterized by complex equilibria with small relative magnetic line widths. The compositions were established and the stability constants of the complexes were calculated at various pH-range .

*Conclusions.* The significance of the results obtained for the construction industry lies in the fact that new materials have been studied based on copper complexes with hydroxyethylidene diphosphonic acid. It has been established that hydroxyethylidene diphosphonic acid forms stable complex compounds with copper(II) ions and is a promising ligand for obtaining high-quality metallic coatings.

**Keywords:** electron paramagnetic resonance, complexation, chemical copper plating, ligand, hydroxyethylidene diphosphonic acid.

**References**

1. Sakhapov R. L., Nikolaeva R. V., Gatiyatullin M. H., Makhmutov M. M. Modeling of traction-coupling properties of wheel propulsor // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Vol. 738. № 2. P. 012115.
2. Dyatlova N. M., Temkina V. Ya. Investigation of metal complexonates. // *Coordinatsionnaya khimiya*. 1975. Vol. 1. № 1. P. 66–82.
3. Kabachnik M. I., Medved T. Ya., Dyatlova N. M. // *Uspekhi khimii*. 1974. Vol. 43. № 9. P. 1554–1574.
4. Schoenberg L. N. The Structure of the Complexed Copper Species in Electroless Copper Plating Solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1971. Vol. 118. № 10. P. 1571–1576.
5. Wertz D., Bolton D. Theory and practical applications of the EPR method. М. : Mir. 1975. 548 p.
6. Pentin Yu. A., Volkov L. V. Physical research methods in chemistry. М. : Mir. 2006. 683 p.



7. Rakitin Yu. V., Larin G. M., Minin V. V. Interpretation of EPR spectra of coordination compounds. M. : Nauka. 1993. 400 p.
8. Brustolon M., Gifmello E. Electron Paramagnetic Resonance. A Practitioner's Toolkit. Hoboken : John Wiley&Sons. Inc. 2009. 553 p.
9. Salnikov Yu. I., Devyatov F. V., Zhuravleva N. E., Golodnitskaya D. V. Complexation of cobalt (II) and nickel (II) with citric acid // Inorganic Chemistry. 1984. Vol. 29. № 9. P. 2273–2276.
10. Ukhanova S. I. Stabilizers of a solution of chemical copper plating // Obmen opytom v radiopromyshlennosti. 1983. № 2. P. 12–15.
11. Wada H., Fernando Q. Analyt. Chem. 1971. Vol. 43. № 6. 751 p.
12. Dyatlova N. M., Temkina V. Ya., Popov K. I. Metal complexones and complexonates. M. : Khimiya, 1988. 554 p.