

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ЖИНЖИЛО ВЛАДИМИР АНАТОЛЬЕВИЧ

**Металлохелатные мономеры на основе ненасыщенных
карбоксилатов Cu(II), Ni(II), Co(II) и полипиридиновых
лигандов: синтез, строение, термические и полимеризационные
превращения**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д-р хим. наук, профессор Уфлянд И.Е.

Ростов-на-Дону

2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Методы синтеза металлохелатных мономеров.....	12
1.1.1 Прямое взаимодействие.....	12
1.1.2 Связывание монофункциональных мономеров с металлохелатами.....	12
1.1.3 Темплатный метод.....	13
1.1.4 Обмен металлов.....	13
1.1.5 Введение функциональности в предварительно полученные металлохелаты.....	14
1.1.6 Взаимодействие дополнительных лигандов с предварительно полученными металлохелатными мономерами.....	14
1.1.7 Мономеризация димерных комплексов.....	14
1.2 Сопряженный термолиз металлохелатных мономеров.....	15
1.2.1 Общая схема сопряженного термолиза.....	15
1.2.2 Состав и структура твердофазных продуктов сопряженного термолиза.....	28
1.3 Фронтальная полимеризация металлосодержащих мономеров.....	37
1.4 Металлосодержащие наноматериалы как добавки к смазочным маслам.....	40
1.5 Заключение.....	49
ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	51
2.1 Синтез и строение металлохелатных мономеров.....	51

2.2 Термические превращения металлохелатных мономеров.....	59
2.3. Фронтальная полимеризация металлохелатных мономеров...	68
2.4 Состав и строение твердофазных продуктов термолиза.....	74
2.5 Результаты трибологических испытаний.....	96
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	102
3.1 Реактивы и материалы.....	102
3.2 Исходные вещества.....	102
3.3 Синтез металлохелатных мономеров.....	105
3.4 Методы исследования.....	108
3.5 Изучение кинетики термолиза.....	109
3.6 Подготовка смазочной композиции для проведения трибологических испытаний.....	110
3.7 Трибологические испытания.....	111
3.8 Методика рентгеноструктурного анализа.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	114
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	116

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- ГПХ – гель-проникающая хроматография
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДМФА – диметилформамид
- ДТА – дифференциальный термический анализ
- МС – масс-спектрометрия
- МХМ – металлохелатный мономер
- НЧ – наночастица
- ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- РФА – рентгенофазовый анализ
- СГА – самогенерируемая атмосфера
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ТА – термический анализ
- ТГА – термогравиметрический анализ
- ТТА – 2-теноилтрифторацетон
- ФП – фронтальная полимеризация
- ЭДА – энергодисперсионный анализ
- Асr – акрилат
- ADC – ацетилендикарбоксилат
- brу – 2,2'-бипиридин
- COF – коэффициент трения
- Fum – фумарат
- Mal – малеат
- phen – 1,10-фенантролин
- Pу – пиридин
- trу – 2,2':6',2"-терпиридин
- 4VP – 4-винилпиридин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В последние годы значительно возросло внимание исследователей к металлохелатным мономерам (МХМ), характерными признаками которых являются наличие металлохелатного цикла и ненасыщенных связей для полимеризации или функциональностей, которые могут участвовать в поликонденсации [1]. На сегодняшний день благодаря усилиям специалистов в различных областях, таких как координационная, полимерная, аналитическая химия, фотохимия, катализ и т.д., в этой области неорганической химии достигнуты значительные успехи [2]. К настоящему времени синтезировано сравнительно большое количество МХМ, содержащих практически все металлы Периодической таблицы, определены количественные характеристики процессов хелатообразования с участием хелатирующих лигандов и раскрыты их основные структурные особенности. МХМ оказались удобными объектами для изучения ряда теоретических проблем, связанных с различными областями современной неорганической химии. Среди таких проблем - реакционная способность координационных соединений, конкурирующая координация, селективность аналитических реагентов, стереохимия координационных соединений, получение полифункциональных материалов, катализаторов и т.д. Использование таких мономеров позволяет получать полимерные металлохелаты в одну стадию, причем каждый хелатирующий фрагмент содержит ион металла, и в большинстве случаев характеризуется определенной пространственной конфигурацией металлохелатного цикла [3]. Следует отметить, что металлополимеры, полученные на основе МХМ, оказались удобными строительными блоками для различных полимерных материалов, включая функциональные мягкие материалы, стимул-отзывчивые материалы, функциональные наноматериалы и высокоэффективные катализаторы на полимерной подложке [4, 5]. Хелатирование является эффективным способом стабилизации металлосодержащих мономеров [1]. МХМ представляют

собственный научный интерес, который, с одной стороны, обусловлен влиянием двойной связи и функциональностей на стереохимию хелатного узла и электронные свойства металла, а с другой стороны - влиянием металла на реакционную способность кратной связи и функциональности, содержащиеся в МХМ.

Степень разработанности темы исследования. Вопросам синтеза, строения и применения металлохелатных мономеров посвящены хорошо известные работы Помогайло А.Д., Джардималиевой Г.И., Логвиненко В.А., Троицкого Б.Б., Abd-El-Aziz A.S., Schubert U.S., Badea M., Manners I., Newkome G.R. и др. К настоящему времени разработано большое число способов синтеза металлополимеров на основе МХМ: гомо- и сополимеризация, живая/контролируемая полимеризация, электрополимеризация, прививочная полимеризация и поликонденсация [3]. Из других перспективных методов следует отметить фронтальную полимеризацию (ФП), которая заключается в проведении процесса полимеризации в локализованной реакционной зоне во фронтальном (автоволновом) режиме его распространения по всему объему и широко используется в синтезе многих полимерных материалов с улучшенными свойствами [6]. Однако круг металлосодержащих мономеров, способных подвергаться ФП, достаточно узок и ограничивается, в основном, акриламидными комплексами нитратов переходных металлов [7]. Последние исследования в этой области связаны с проведением ФП металлосодержащих мономеров в объеме неорганического носителя, что позволило получить ряд высокоэффективных иммобилизованных катализаторов [8-11].

В последние годы было развито новое направление в использовании МХМ в качестве прекурсоров наноразмерных материалов путем их термолиза [12]. Среди широкого спектра существующих способов получения наноматериалов, термолиз соединений металлов является одним из самых простых и недорогих подходов к синтезу наночастиц (НЧ) с узким распределением по размерам, небольшими дефектами в кристаллической

структуре и настраиваемыми формами. Термолиз имеет ряд существенных преимуществ, среди которых экономичность и экологичность. способность контролировать условия синтеза, размер, чистоту и морфологию частиц, отсутствие необходимости в специальном оборудовании, сложных технологических процессах и условиях тяжелого синтеза, обеспечение хорошего контроля за составом, однородностью, чистотой, фазой и микроструктурой полученных наноматериалов. Наноматериалы обычно готовятся с использованием одномолекулярных прекурсоров (single-source precursors), содержащих все необходимые компоненты в одной молекуле, что обеспечивает лучшую гомогенность на молекулярном уровне. Наиболее детальные исследования кинетики термолиза прекурсоров и свойств образующихся наноматериалов проведены на примере ненасыщенных карбоксилатов металлов, в которых карбоксильная группа зачастую показывает бидентатный (хелатирующий) характер [12]. Одним из перспективных классов МХМ являются смешанно-лигандные комплексы, которые включают ненасыщенную карбоновую кислоту и N-гетероциклы: 1,10-фенантролин (phen) [13-15], 2,2'-бипиридин (bpy) [16, 17], 4,4'-бипиридин [18], производные бензимидазола [19], 4,4'-дипиридиламин [20], бис(4-пиридил)этан [21] и другие. Однако детальное изучение строения и кинетики термолиза смешанно-лигандных комплексов, а также свойств получаемых наноматериалов еще не проводилось.

Цель настоящей работы заключалась в направленном синтезе новых типов и систематических рядов смешанно-лигандных комплексов непредельных карбоксилатов (акрилатов, циннаматов и малеинатов) Cu(II), Ni(II), Co(II) с полипиридиновыми лигандами (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 4'-фенил-терпиридин), изучении их строения и реакционной способности в полимеризационных и термических превращениях.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка методов синтеза и характеристика состава и строения новых типов металлохелатных мономеров – смешанно-лигандных комплексов

непредельных карбоксилатов (акрилатов, циннаматов и малеинатов) Cu(II), Ni(II), Co(II) с полипиридиновыми лигандами (2,2'-бипиридин, 1,10-фенатролин, 4'-фенил-терпиридин).

2. Изучение кинетических закономерностей и механизма термических превращений полученных металлохелатных мономеров.

3. Исследование фронтальной полимеризации металлохелатных мономеров на примере комплексов циннамата меди с полипиридиновыми лигандами и определение ее кинетических характеристик.

4. Получение наноструктурированных материалов путем термолиза металлохелатных мономеров и изучение их фазового состава и морфологии.

5. Исследование возможности применения полученных наноструктурированных материалов в качестве антифрикционных добавок к смазочным маслам.

Научная новизна:

1. Впервые разработаны методы синтеза новых типов металлохелатных мономеров – смешанно-лигандных комплексов непредельных карбоксилатов (акрилатов, циннаматов и малеинатов) Cu(II), Ni(II), Co(II) с полипиридиновыми лигандами (2,2'-бипиридин, 1,10-фенатролин, 4'-фенил-терпиридин).

2. Выявлены типы координации металла карбоксилат-ионом и полипиридиновыми лигандами в полученных соединениях и изучены особенности их пространственного строения.

3. Впервые показано, что комплексы циннамата меди с полипиридиновыми лигандами способны к полимеризационным превращениям во фронтальном (автоволновом) режиме.

4. Исследованы кинетические закономерности твердофазных превращений металлохелатных мономеров в изотермическом режиме. Выявлены температурные области основных стадий термических превращений этих соединений.

5. Изучены морфология и фазовый состав впервые полученных наноструктурированных материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получены неописанные ранее металлохелатные мономеры на основе непредельных карбоксилатов переходных металлов и полипиридиновых лигандов. Развита оригинальный подход к получению металлополимерных нанокомпозитов на их основе, включающий сопряженные процессы термической полимеризации и контролируемого термолиза с формированием металлосодержащих наночастиц в стабилизирующей азот-допированной полимерной матрице *in situ*. Полученные наноматериалы являются эффективными добавками к смазочным маслам, улучшающие их антифрикционные свойства.

Методология и методы исследования. Элементный анализ, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения, энергодисперсионный анализ (ЭДА), атомно-силовая микроскопия (АСМ), гель-проникающая хроматография (ГПХ), термолиз для получения наноструктурированных материалов, кинетические и трибологические исследования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования типов координации металла и особенностей пространственного строения новых типов металлохелатных мономеров на основе ненасыщенных карбоксилатов металлов и полипиридиновых лигандов.

2. Результаты исследований кинетики термических превращений полученных металлохелатных мономеров. Температурные области и особенности поведения данных соединений при термическом воздействии в ряду металлов и лигандов.

3. Фронтальный способ проведения твердофазной полимеризации комплексов циннамата меди и полипиридиновых лигандов с получением металлополимеров.

4. Полимер-опосредованный метод получения стабилизированных металлосодержащих наночастиц путем термолиза синтезированных металлохелатных мономеров.

5. Возможность применения наноструктурированных материалов в качестве эффективных антифрикционных добавок к смазочным маслам.

Личный вклад соискателя. Вклад автора в диссертационную работу состоял в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования. Соискателем лично выполнена экспериментальная часть работы по синтезу комплексных соединений, изучению их состава и строения физико-химическими методами, а также термических и полимеризационных превращений. Осуществлено обобщение литературных данных, написаны в соавторстве статьи, представлены устные и стендовые доклады на международных конференциях. Рентгеноструктурные исследования выполнены совместно с к.ф.-мат.н. В.В. Ткачевым (ИПХФ РАН, Черноголовка) и к.ф.-мат.н. К.Ю. Супоницким (ИНЭОС РАН, г. Москва). Трибологические исследования выполнены в Донском государственном техническом университете совместно с д.т.н. В.Э. Бурлаковой. Обсуждение результатов экспериментов и их интерпретация проведены совместно с научным руководителем.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Основные результаты работы опубликованы в журналах «ChemistrySelect» (IF = 1.716, Q2), «Friction» (IF = 3.000, Q1), «Journal of Coordination Chemistry» (IF = 1.685, Q3), «Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie» (IF = 1.337, Q3), «Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials» (IF = 1.637, Q2), а также представлены и обсуждены на XV и XVI Международных конференциях «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2018 и 2019 гг.), на Научном форуме: медицина, биология, химия (Москва, 2018 г.)

и VI Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2019 г.).

Публикации по теме работы. Результаты исследования отражены в 10 печатных работах, из которых 6 статей в реферируемых международных журналах, индексируемых в базах данных Web of Sciences и Scopus, 1 статья в сборнике материалов конференции и 3 тезисов докладов на международных конференциях.

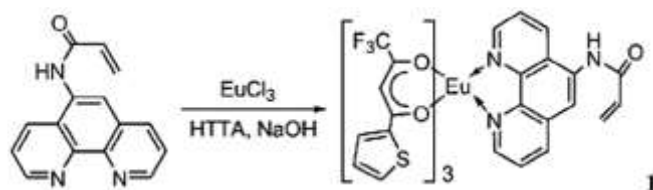
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Методы синтеза металлохелатных мономеров

В настоящее время синтез МХМ достаточно хорошо развит и продолжает совершенствоваться. Благодаря достижениям современной неорганической химии в настоящее время нет никаких сложностей в синтезе любого МХМ. По формальным признакам способы получения МХМ не отличаются от наиболее распространенных подходов к синтезу любых хелатов металлов. Поэтому современная синтетическая химия МХМ широко использует общие методы и принципы синтеза хелатов металлов. В то же время в последние годы был разработан ряд узкоспециализированных способов получения таких соединений.

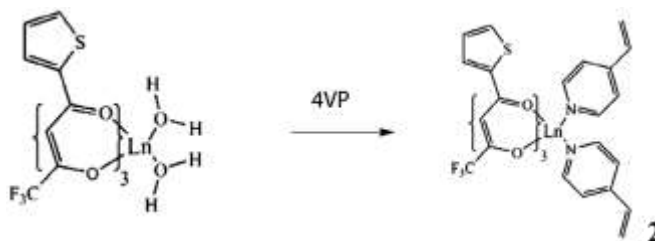
1.1.1 Прямое взаимодействие

Как и в случае других хелатов металлов, большинство известных в настоящее время МХМ получают прямым взаимодействием соединений металлов с хелатирующими лигандами, содержащими ненасыщенные связи или функциональные группы. Поэтому молекулярный дизайн хелатирующих лигандов является важной и, в некоторых случаях, решающей проблемой с точки зрения получения МХМ и их будущего практического использования. Среди многочисленных примеров использования этого метода отметим синтез МХМ (1) на основе 2-теноилтрифторацетона (ТТА) и 5-акриламидофенантролина добавлением водного раствора $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к перемешиваемому раствору лигандов в этаноле [22].



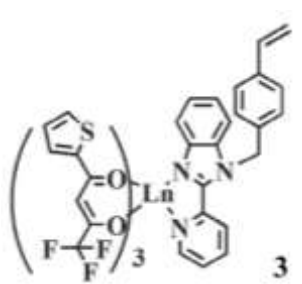
1.1.2 Связывание монофункциональных мономеров с металлохелатами

Метод, основанный на реакции монофункциональных мономеров с хелатами металлов, также широко распространен. Так, например, МХМ (**2**) получали взаимодействием $\text{Ln}(\text{TТА})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ с 4-винилпиридином (4VP) [23].

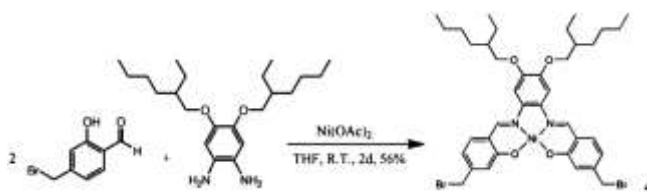


1.1.3 Темплатный метод

Посредством реакции ТТА лиганда, $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Tb}$ или Gd) и вспомогательного лиганда 1-(4-винилбензил)-2-(пиридин-2-ил)-1H-бензо[d]имидазола в молярном соотношении 3 : 1 : 1 была получена серия МХМ (**3**) [24].



Реакция образования основания Шиффа между 4-бромметил-2-гидроксибензальдегидом и 4,5-диамино-1,2-бис(2-этилгексилокси)бензолом в присутствии ацетата $\text{Ni}(\text{II})$ дала МХМ (**4**) с выходом 56% [25].

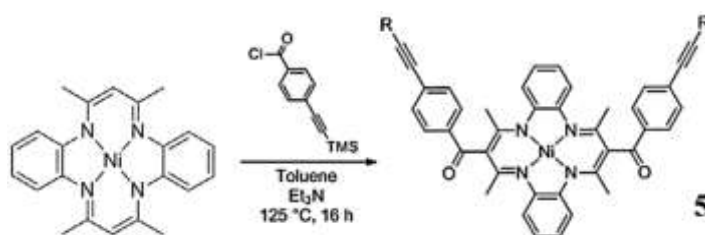


1.1.4 Обмен металлов

Этот метод состоит в смешении соединения металла с хелатными мономерами, включающими щелочные и щелочноземельные металлы. Так, синтез Ir(III)-МХМ на основе норборнен-замещенного пиразолонатного лиганда β -дикетонного типа 1-фенил-3-метил-4-(5-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ила)-5-пиразолоната проводили реакцией замещенного пиразолоната натрия с хлоридом Ir(III), содержащим 2-фенилпиридиновые лиганды [26]. МХМ получали с высоким выходом в виде стабильного на воздухе желтого кристаллического вещества, растворимого в хлороформе, CH_2Cl_2 и диметилформамиде (ДМФА). Важно, что продукт представлял собой смесь эндо- и экзо-изомеров в соотношении 66 : 34.

1.1.5 Введение функциональности в предварительно полученные металлохелаты

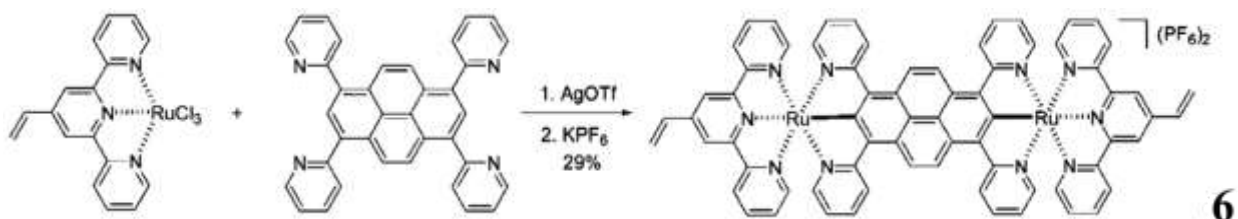
Для целевого синтеза полимеризуемого макроциклического комплекса Ni(II), 4-[(триметилсилил)этинил]бензоилхлорид сначала подвергали взаимодействию с комплексом Ni(II) макроцикла Гедкена (4,11-дигидро-5,7,12,14-тетраметилдибензо[b,i][1,4,8,11]тетраазациклотетрадецина) с получением МХМ (5) с выходом 96%. Триметилсилильные защитные группы удаляли обработкой МХМ 5 карбонатом калия с получением МХМ с выходом 90% [27].



1.1.6 Взаимодействие дополнительных лигандов с предварительно полученными металлохелатными мономерами

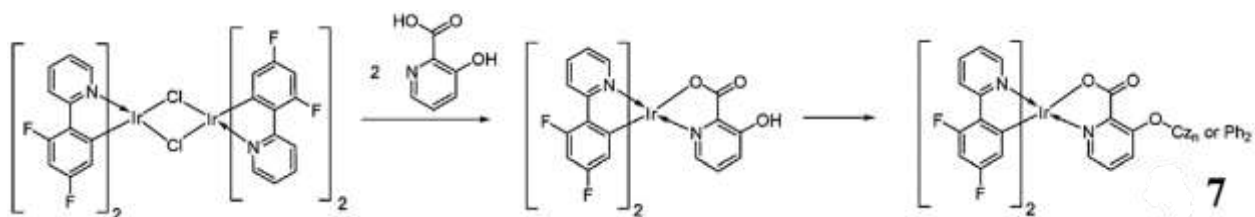
В качестве примера этого метода отметим МХМ (6), полученный реакцией Ru(4'-винил-tpy)Cl₃, где tpy - 2,2':6',2''-терпиридин, с нейтральным лигандом

1,3,6,8-тетра(2-пиридил)пиреном в присутствии AgOTf с последующим обменом анионов с KPF₆ [28].



1.1.7 Мономеризация димерных комплексов

Синтетический путь Ir(III)-МХМ (7) на основе производных 2-(4,6-дифторфенил)пиридина и 3-гидроксипиколиновой кислоты включает димеризацию исходного комплекса Ir(III) [29].



1.2 Сопряженный термолиз металлохелатных мономеров

Сопряженный термолиз МХМ является интенсивно развивающейся областью исследований, которая может быть лучшим воплощением идеи стабилизации НЧ *in situ*.

1.2.1 Общая схема сопряженного термолиза

Исследования термолиза МХМ в режиме термического анализа (ТА) на воздухе и в инертной атмосфере дают только качественную картину превращений, происходящих при их термолизе. Наиболее полную информацию о влиянии различных факторов на кинетику и дисперсию получаемых продуктов можно получить изотермическими исследованиями термолиза МХМ в самогенерируемой атмосфере (СГА). Так, термолиз был

детально изучен для ряда ненасыщенных карбоксилатов металлов, в частности для акрилатов (Асг) никеля NiAcg_2 [30], скандия ScAcg_4 [31] и т.д.

В целом, исследование термолиза МХМ в режимах ТА и СГА показало общую картину характера их превращения, состоящую из последовательности трех основных стадий, различающихся по температуре [32-34]: дегидратация (десольватация) исходных МХМ ($130-200^\circ\text{C}$); твердофазная гомо- или сополимеризация дегидратированных МХМ ($200-300^\circ\text{C}$); декарбоксилирование полученного металлополимера в металлосодержащую фазу и бескислородную полимерную матрицу при температурах $>300^\circ\text{C}$, сопровождающееся интенсивным выделением газа.

Термолиз нормальных малеатов (Mal) Co(II) , Ni(II) и кислых малеатов Mn(II) , Fe(II) , Co(II) , Ni(II) происходит в три этапа [35]. Начальные температуры разложения для первой и второй стадий уменьшаются в ряду нормальных малеатов $\text{Co(II)} \geq \text{Ni(II)}$ и возрастают в ряду кислых малеатов $\text{Fe(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} \approx \text{Mn(II)}$. Температура начала третьей стадии понижается в ряду как нормальных малеатов $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$, так и кислых малеатов $\text{Mn(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$. В то же время термолиз нейтральных ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Mal})]$) и кислых ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HMal})_2$) малеатов можно разделить на четыре стадии: дегидратация, полимеризация, изомеризация иона Mal с одновременным восстановлением $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ и декарбоксилирование фумарата (Fum) меди(I) [36]. Третья и четвертая стадии термолиза этих солей совпадают. Остаток после термолиза малеатов меди(II) в потоке гелия представляет собой композит, состоящий из агрегатов размером от 50 нм до нескольких микрон. Сферические конгломераты (50-200 нм), содержащие множество сферических частиц Cu (5-10 нм), включены в органическую полимерную матрицу этих агрегатов.

Представляет интерес получение биметаллических НЧ, содержащих твердые растворы переходных металлов, параметры которых (например, проводимость, каталитическая активность и магнитные свойства) отличаются от монометаллических НЧ. В качестве примера отметим термолиз твердых

растворов, в которых один катион заменяется на другой в системах кислый Co(II)-Mal - кислый Ni(II)-Mal; кислый Fe(II)-Mal - кислый Co(II)-Mal и кислый Fe(II)-Mal - кислый Ni(II)-Mal [37]. При нагревании биметаллические НЧ, внедренные в полимерную матрицу композитов, полученных термолизом твердых растворов кислых малеатов, подвергаются фазовому переходу второго порядка, что приводит к разложению твердых растворов металлов при температуре Кюри.

На основании различных исследований ТА был предложен следующий механизм разложения малеатов переходных металлов на воздухе (Рисунок 1).

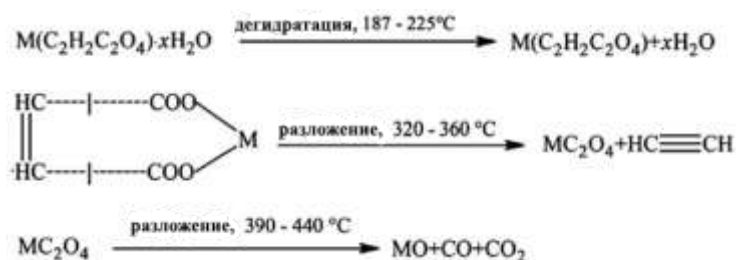
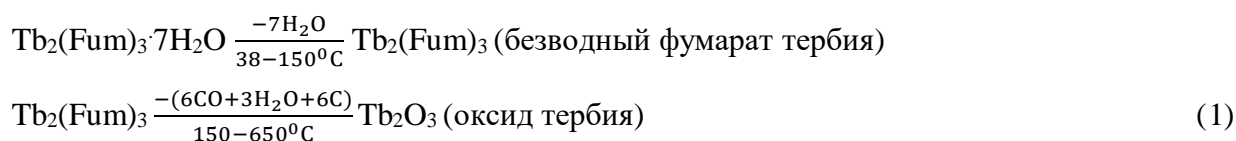


Рисунок 1 – Схема термолиза малеатов и фумаратов металлов на воздухе

Дегидратация. При низких температурах термолиза ($T_{\text{терм}} < 200^\circ\text{C}$) происходит дегидратация мономерных кристаллогидратов. Согласно исследованиям ТА и дифференциального термического анализа (ДТА), дегидратация МХМ протекает при $T_{\text{терм}} = 80\text{-}214$ (FeAcr_3), $140\text{-}180$ (CoAcr_2), $100\text{-}200$ (NiAcr_2), $120\text{-}160$ (CoMal) и $100\text{-}160^\circ\text{C}$ (FeMal). Детальное исследование дегидратации CoAcr_2 в изотермических условиях при $T_{\text{терм}} = 30\text{-}160^\circ\text{C}$ указывает на обратимый процесс, что также было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Аналогичный процесс дегидратации наблюдается в случае термолиза CoMal . Эндозффекты при 127 и 160°C связаны с двухстадийным процессом дегидратации CoMal и сопровождаются потерей массы на 15.2 мас. % (расчет 17.23 мас. %).

ТА показывает, что $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Fum})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ разлагается в две стадии при нагревании; начальная эндотермическая дегидратация при $45-80^\circ\text{C}$ сопровождается разложением безводного фумарата цинка при $360-825^\circ\text{C}$ [38].

Гептагидрат фумарата тербия в основном проявляет два тепловых процесса в интервале температур $38-715^\circ\text{C}$ [39]. Соединение теряет все семь молекул воды в интервале температур $38-150^\circ\text{C}$. Из семи молекул воды в гептагидрате фумарата тербия может быть четыре координированных и три кристаллизационных. После дегидратации соединение остается практически неизменным до 410°C , после чего оно разлагается. В диапазоне температур $410-650^\circ\text{C}$ потеря массы во время второго термического процесса относится к высвобождению трех молекул внутримолекулярной воды, шести молекул монооксида углерода и шести частиц углерода из безводного фумарата тербия. На основании данных ТА/ДТА были предложены только две химические реакции для термолиза соединения:



Конечным продуктом термолиза гептагидрата фумарата тербия в атмосфере N_2 является в основном Tb_2O_3 .

Неизотермическая кинетика была использована для оценки энергии активации стадии дегидратации термолиза гептагидрата фумарата тербия с использованием интегрального метода Коатса-Редферна [40]:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right) - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

где α - доля использованного реагента, $g(\alpha)$ - функция преобразования, зависящая от механизма реакции, R - газовая постоянная, E - энергия активации, T - абсолютная температура, β - линейная скорость нагрева и A - фактор частоты.

График зависимости $\ln[g(\alpha)/T^2]$ от $1/T$ дает прямую линию для правильной модели. Наилучшим подходящим выражением, для которого коэффициент корреляции для стадии 1 максимален, является двумерная модель нуклеации $D(A_2)$ с энергией активации 51.064 кДж/моль.

Кривые ДТА соединений $[\text{Co}(\text{Fum})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Co}(\text{Fum})(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**9**) и $[\text{Co}(\text{Fum})(4\text{-CNPy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**10**), где Py представляет собой пиридин, свидетельствуют о том, что комплекс **8** подвергается дегидратации в интервале температур 79-245°C с выделением пяти молекул воды [41]. Анализ ДТА соединения **9** показывает, что комплекс теряет две координированные молекулы воды вместе с молекулой Py в интервале температур 86-205°C. Первая стадия термолиза соединения **10** связана с потерей двух молекул воды вместе с молекулой 4-CNPy. Результаты исследований ДТА ясно указывают на то, что все эти комплексы кобальта(II) могут быть подвергнуты термолизу с образованием Co_3O_4 в виде чистого продукта при относительно низких температурах.

В то же время на кривой ДТА для аналогичного никелевого комплекса *катена*-[μ -фумарато-бис(4-цианопиридин)диакваникель(II)] первая стадия термолиза включает выделение двух молекул 4-CNPy в интервале температур 145-305°C [42]. Наиболее поразительным аспектом термограммы является отсутствие этапов, связанных с потерей массы из-за дегидратации. Возможно, что до того, как температура достигнет 305°C, молекулы воды участвуют в образовании фумаровой кислоты и что полученные гидроксильные группы остаются присоединенными к иону металла в виде лигандов.

При нагревании дегидратация фумаратов трехвалентных лантаноидов протекает в одну и две последовательные стадии, а термолиз безводных соединений происходит в последовательных и/или перекрывающихся стадиях с образованием соответствующих оксидов [43, 44].

Для марганцевых координационных полимеров $[\text{Mn}(\text{Fum})(5,5'\text{-диметил-}bpy)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ и $\{[\text{Mn}_2(\text{Fum})_2(4,4'\text{-диметил-}bpy)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ характерны три основные стадии термолиза [45]. В обоих комплексах первую стадию

термолиза можно отнести к потере воды; однако для первого комплекса теряются две координированные молекулы воды, а для второго комплекса теряется только одна молекула кристаллизационной воды. Другие стадии могут быть связаны с комбинированной потерей веса лиганда Fum и 5,5'-диметил-*bpy* или 4,4'-диметил-*bpy* солигандов, соответственно. Полученный материал при 800°C для обоих комплексов приближается к остаточному MnO. Очевидно, что из-за их различных структурных характеристик второй полимер обладает превосходной термостабильностью по сравнению с первым полимером.

На первой стадии разложения нормальные малеаты Co(II) и Ni(II) теряют одну кристаллизационную молекулу воды и следующие две координационные молекулы воды, что согласуется со структурными данными [37]. В то же время, на первой стадии термолиза кислых малеатов Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) удаление координированной воды происходит в две стадии, что коррелирует с M–O (H₂O) расстоянием в координационном октаэдре, содержащем две молекулы воды в двух разных положениях. Дифрактограммы образцов как нормальных, так и кислых малеатов после завершения первой стадии показывают, что полученные продукты являются аморфными. На основании химического анализа и ИК-спектроскопии было обнаружено, что полное удаление H₂O ($\nu(\text{OH}) = 3400 \text{ см}^{-1}$) не происходит.

Основная потеря массы CoADC, где ADC представляет собой ацетилендикарбоксилат-ион, наблюдаемая в профиле ДТА, варьируется от 160 до 190°C [46]. Вероятно, конечная потеря веса, наблюдаемая в диапазоне 315–400°C, может быть связана с потерей молекул адсорбированной воды.

При дегидратации в вакууме кристаллогидраты CoADC·2H₂O и ZnADC·2H₂O стабильны лишь до некоторого минимального содержания координационной воды, при котором происходит резкое выделение газообразных продуктов термолиза и анион ADC подвергается термолизу, сопровождающемуся накоплением CO₂ в газовой фазе [47]. После достижения критической (для этой температуры) концентрации CO₂ происходит сильное

выделение газообразных продуктов термолита. Кинетические зависимости потери массы образца в интервале температур 93-140°C удовлетворительно описываются уравнением реакции первого порядка. Константы реакции, полученные из этого уравнения, приведены в Таблице 1. Температурная зависимость константы скорости термолита для ZnADC·2H₂O подчиняется уравнению Аррениуса. Логарифм предэкспоненциального множителя и энергия активации, рассчитанные по этой зависимости, составляют 2.7±0.3 с⁻¹ и 51±7 кДж/моль, соответственно. Низкие значения параметров активации показывают, что потеря веса в этом температурном диапазоне, скорее всего, связана с физическими процессами, такими как обезвоживание.

Таблица 1 – Константы скорости термолита (k) и критические значения потери массы ((Δm/m₀)_{кр}) для кристаллогидратов дикарбоксилатов цинка и кобальта

Образец	T/K	k·10 ⁴ /с ⁻¹	(Δm/m ₀) _{кр}
ZnADC·2H ₂ O	366	1.2	>0.185
	375	2.2	>0.205
	386	2.8	>0.180
	395	5.7	>0.181
	413	7.5	>0.181
CoADC·2H ₂ O	366	3.3	>0.160
	386	3.6	—
	405	—	>0.216

Кроме того, при исследованиях термических превращений ZnADC·2H₂O и CoADC·2H₂O в вакууме (Рисунок 2) наблюдается так называемый «кипящий слой», сопровождающийся значительным уносом твердых частиц из реактора. Эта сильная эволюция газообразных продуктов при разрушении кристаллогидратов наблюдалась независимо от используемых условий (изотермических, неизотермических) и скорости роста температуры. Энергичное выделение газообразных продуктов термолита

кристаллогидратов, приводящее к кипению порошкообразного образца, не связано с определенной характеристической температурой и происходит даже при низких скоростях нагрева. Так, при скорости нагрева 0.8 град/мин эта температура для $ZnADC \cdot 2H_2O$ составляет $130^\circ C$; при скорости нагрева 1.6 град/мин она равна $142^\circ C$. При скорости нагрева 2.4 град/мин кипение соли цинка происходит при $148^\circ C$; соли кобальта при $149^\circ C$.

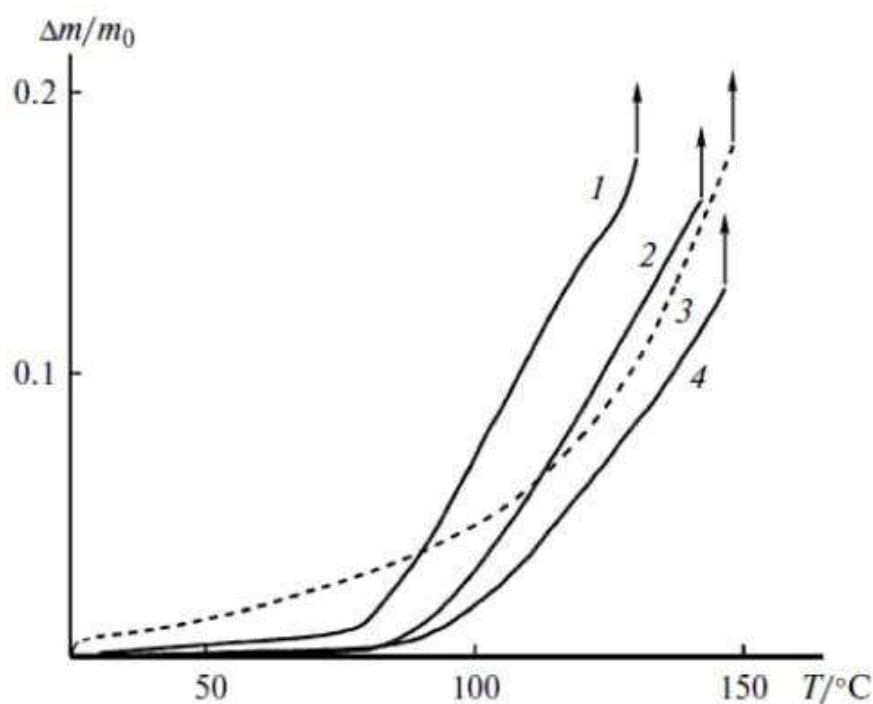


Рисунок 2 – Температурные зависимости относительной потери массы для $ZnADC \cdot 2H_2O$ (1, 2 и 4) и $CoADC \cdot 2H_2O$ (3) в вакууме. Скорость повышения температуры составляет 0.8 (1), 1.6 (2) и 2.4 град/мин (3, 4).

Полимеризация. Анализ путей химического превращения показывает, что состояние части лигандов Asr может изменяться в результате дегидратации МХМ в интервале температур $60-130^\circ C$, что приводит к неэквивалентности связей $M-O$ [48]. Результатом этого является разрыв слабой связи $M-O$ и образование радикала $CH_2=CHCOO\bullet$, который инициирует формирование полимеров с линейной структурой. Полимеризация бифункциональных акриловых мономеров дает гребенчатый линейный полимер, который имеет

обычную структуру на первой стадии и трехмерную сетку на последующей стадии. Следует отметить, что изменения можно отследить за счет образования трехмерной структуры полимерной сетки в системе, когда в реакции роста цепи участвуют связи C=C в боковых цепях макрорадикалов. На этом этапе цепь растет с сильным стерическим затруднением и высоким уровнем внутренних напряжений.

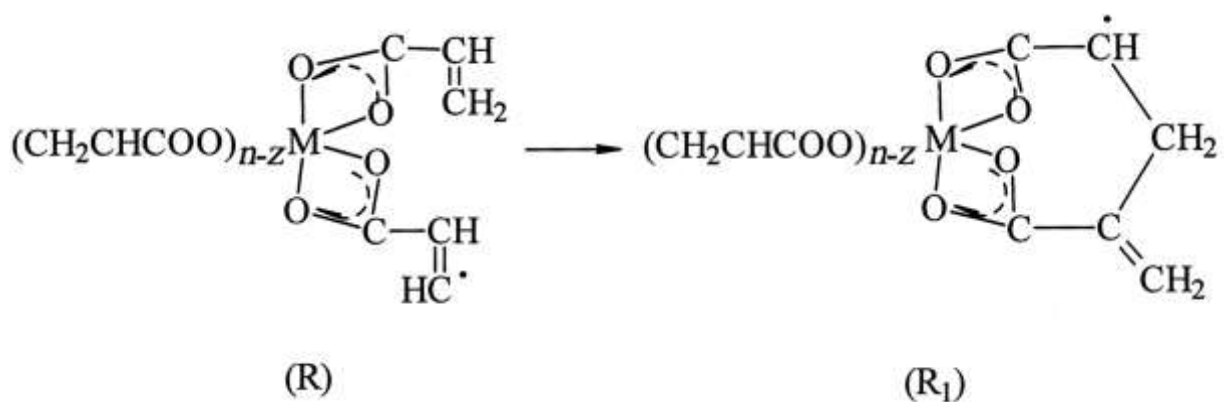
Механизм термоллиза дикарбоксилатов аналогичен механизму термоллиза солей ненасыщенных монокарбоновых кислот. Можно предположить, что при увеличении уровня тепловых колебаний в решетке мономера образуются бирадикалы $\bullet\text{OOCCH}=\text{CHCOO}\bullet$, например, из малеатов. Образовавшиеся радикалы реагируют с металлосодержащими фрагментами малеата с образованием соответствующих кислот и H-обедненного радикала $\text{R}\bullet$ групп MaI по следующей схеме:



Здесь $\text{RH} = \text{CH}_2\text{CHCOOM}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_{n-1}$,

$\text{R}^{\text{I}} = \text{C}\bullet\text{HCHCOOM}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_{n-1}$.

Полученный R^{I} может раскрывать двойную связь внутримолекулярно:



(4)

Повышение температуры до $T_{\text{терм}} = 200-300^{\circ}\text{C}$ приводит к твердофазной полимеризации дегидратированного мономера. Трансформация МХМ в условиях ТА и СГА показала, что в этом температурном интервале наблюдается небольшое выделение газа, а также небольшая потеря массы образца ($\ll 10$ мас. %). Это подтверждается результатами исследований ИК и масс-спектрометрии (МС). Согласно данным ТА, типичные диапазоны температур полимеризации ($T_{\text{полим}}$) следующие: ≥ 270 (CoAcCr_2), 290 (NiAcCr_2), 237 (CuAcCr_2), 245 (FeAcCr_3), 215-245 (CoMal), 245°C (FeMal). Во время полимеризации ИК-спектр поглощения дегидратированного мономера изменяется из-за уменьшения интенсивности поглощения полосы растяжения связи $\text{C}=\text{C}$ и частоты поглощения растяжения мод валентной связи $\text{C}=\text{O}$, приводящих к появлению уширенной полосы поглощения в диапазоне $1540-1560\text{ см}^{-1}$. Характерно, что при термоллизе NiAcCr_2 ($T_{\text{эксп}} = 320^{\circ}\text{C}$) при низких степенях выделения газа (время прогрева) появляется полоса регулярности с $\Psi = 1.27$ ($\nu_{\text{C-H}} 830\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C-H}} 2930\text{ см}^{-1}$), которая исчезает с увеличением конверсии и не наблюдается при $T_{\text{эксп}} = 300^{\circ}\text{C}$. Появление полосы регулярности указывает на продолжающийся процесс полимеризации, который предшествует выделению основного газа.

Согласно результатам ТА, при термоллизе FeMal потеря массы Δm образца с тепловым эффектом ДТА с максимумом при 160 и 245°C составляет 31.2 и 8.7 мас. %, соответственно. Первый эндоэффект (достаточно сильный) связан с процессом дегидратации (5.2%, потеря трех молекул воды) и, по-видимому, с частичным удалением трех молекул малеиновой кислоты (расчет 36.8%). Исследование протяжённой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения твердого продукта на начальной стадии термоллиза (5 мин при $T_{\text{терм}} = 370^{\circ}\text{C}$) также указывает на перегруппировку лигандного окружения в FeMal во время его дегидратации и полимеризации. В результате атомы Fe координируют атомы O обеих карбоксилатных групп малеинатного аниона. Второй слабый эндоэффект, сопровождающийся основной потерей массы

образца, наиболее вероятен из-за полимеризации дегидратированного мономера и составляет около 40%.

Следует отметить, что термическая полимеризация МХМ для получения металлополимеров изучена слабо. В то же время использование методов твердофазной полимеризации позволяет снизить роль ряда побочных процессов, возникающих в растворах, например, диссоциации солей в растворах и ограничения диапазона растворителей, в которых достаточно концентрированные растворы мономеров могут быть получены [49]. МХМ часто являются удобными объектами для изучения твердофазной полимеризации в структурном плане, поскольку ориентация их молекул является оптимальной для образования химических связей между мономерами. Рост цепей происходит в плоскости «заготовок»: параллельно друг другу плотно упакованных молекул мономера. Такой процесс не характерен для жидкого или газообразного состояния. Основной кинетической схемой твердофазной полимеризации независимо от типа инициирования является практически полное отсутствие поступательной диффузии реагирующих частиц, неоднородность кристаллической решетки (место обрыва растущих цепей), анизотропия реакционной способности молекул (определяет направление роста цепи). При термическом иницировании свободные радикалы возникают в результате раскрытия одинарных С-С и С-Н или двойной связи (с образованием бирадикалов). Скорость полимеризации увеличивается с ростом температуры.

Следует отметить термическую твердофазную полимеризацию диакрилата цинка отдельно и с добавками, такими как дифенилдисульфид и производные тиофенола или дикумилпероксид [30]. Эта полимеризация не является топохимической и основной структурой полимера является полиакрилат с акрилатом или Zn^{2+} связанным полиакрилатом, хотя часть структуры мономера была исключена во время полимеризации. Влияние этих добавок можно объяснить способностью добавок к иницированию и переносу цепи для радикальной полимеризации.

Представляет интерес термическая полимеризация смесей диакрилата цинка и диалканоата цинка 1 : 1 [50]. Смесии начинали плавиться при более низких температурах, чем точки плавления исходных компонентов, и полимеризация акрилатных мономеров проходила в расплавленном состоянии при более низких температурах, чем температура термической полимеризации только диакрилата цинка. Обнаружено, что ускоренная скорость полимеризации инициируется ионным обменом, при котором один из карбоксилат-анионов диакрилата цинка обменивается с алканоат-ионом диалканоата цинка чуть выше температуры плавления.

Кривая ДСК ZnADC показывает экзотермический пик при 187.8°C благодаря термической полимеризации (тепловой эффект 180.4 Дж/г) [46]. Согласно данным ТГА, потеря веса на стадии, непосредственно предшествующей полимеризации, соответствует удалению кристаллизационной воды и молекулы CO₂; сама полимеризация не вносит каких-либо изменений в вес образца. Полимеризация ZnADC в изотермических условиях в инертной атмосфере и в вакууме при 150°C в течение 2 ч дает окрашенный полимер.

Термолиз. При T_{терм} > 250°C термополимеризованные образцы подвергаются интенсивному выделению газа (Рисунок 3). Кинетика процесса в изотермических условиях и в СГА была изучена для CuAcr₂ (90-240), CoAcr₂ (350-390), NiAcr₂ (300-360), FeAcr₃ (200-370), FeCoAcr (340-360), Fe₂CoAcr (340-360), Fe₂NiAcr (330-370), CoMal (340-370), FeMal (300-370°C).

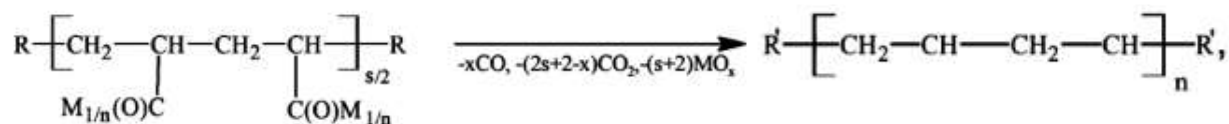


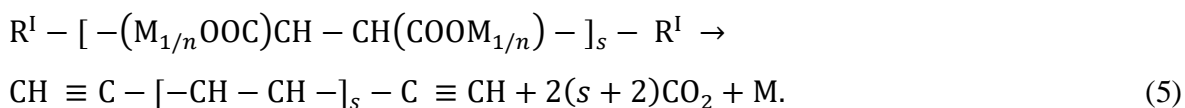
Рисунок 3 – Схема процесса декарбоксилирования, где R' = CH₂=CH–CH=CH – обедненный водородом декарбоксилированный диакрилатный фрагмент; MO_x – металл (x = 0) или его оксид (x > 0)

Следует отметить, что при нагревании термополимеризованного FeAcCr_3 наблюдаются две области выделения газа: низкотемпературная ($200\text{-}300^\circ\text{C}$) и высокотемпературная области ($330\text{-}370^\circ\text{C}$). Скорость выделения газа хорошо аппроксимируется двумя различными кинетическими уравнениями с разными значениями кинетических параметров. Возможно, что различие в кинетических параметрах термолиза FeAcCr_3 в низко- и высокотемпературных областях или в случае термолиза сокристаллизатов FeCoAcCr , Fe_2CoAcCr , Fe_2NiAcCr обусловлено наличием двух параллельных процессов выделения газа.

Используя значения W_0 , реакционная способность акрилатов металлов при термолизе может быть расположена следующим образом: $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$. Значения эффективных энергий активации начальной скорости выделения газа в условиях СГА для CuAcCr_2 (202.7 кДж/моль) и NiAcCr_2 (246.6 кДж/моль) близки к расчетным значениям $E_{\text{эф}}$ для термолиза в режиме ТА [51]: 211.1 и 244.1 кДж/моль, соответственно. В то же время $E_{\text{эф}} = 238.3$ кДж/моль начальной скорости термолиза CoAcCr_2 в режиме СГА выше, чем для соответствующего значения $E_{\text{эф}} = 206.1$ кДж/моль в условиях ТА.

Обращает на себя внимание разница в константах скорости выделения газа при термолизе акрилата и малеата кобальта. Значения параметров активации FeMal близки к значениям для FeAcCr_3 , FeCoAcCr , Fe_2CoAcCr и Fe_2NiAcCr в той же области $T_{\text{терм}}$.

При повышении температуры металлосодержащие фрагменты образовавшихся полимеров разлагаются с образованием металла (или его оксида) и CO_2 .



Полимеры, полученные в результате реакции декарбоксилирования, могут быть дополнительно термополимеризованы с образованием сетки с сопряженными ненасыщенными связями.

1.2.2 Состав и структура твердофазных продуктов сопряженного термолиза

В целом количественный мониторинг эволюции в трансформации ИК-спектров поглощения твердых продуктов термолиза карбоксилатных МХМ предполагает декарбоксилирование металлосодержащих фрагментов и появление сопряженных связей C=C.

Образование новой фазы при декарбоксилировании металлополимера проявляется в ступенчатом увеличении диэлектрических потерь (основная часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'') на шесть порядков при частоте электрического поля 1 Гц и температуре $T \approx 260^\circ\text{C}$ [52]. Когда CoAcCr_2 нагревается, ϵ'' изменяется от 10 до 10^7 , что соответствует изменению проводимости от 10^{-13} до 10^{-7} См/см. После охлаждения и повторного нагрева достигнутые диэлектрические потери остаются на том же высоком уровне.

Электронная микроскопия конечных продуктов термолиза CoAcCr_2 , FeAcCr_3 , CoMal , Fe_2NiAcCr , FeCoAcCr и Fe_2CoAcCr показала, что они характеризуются морфологически сходным характером: электронно-плотные частицы присутствуют в менее электронно-плотной матрице. Другими словами, термолиз МХМ приводит к образованию нанокомпозитов металл-полимер, которые содержат НЧ металла, оксида или карбида, равномерно распределенные в стабилизирующих полимерных матрицах и имеющие различные границы раздела ядро-оболочка. Они стабильны во времени; т.е. во время их длительного хранения не происходит изменений в химическом составе, размере и форме НЧ.

В продуктах термолиза карбоксилатных МХМ металлосодержащие ядра содержат значительные доли оксидных оболочек. Например, когда CoAcCr термолизуется, доля CoO в ядре достигает 85 мас. %; при термолизе NiAcCr (мас. %): $\text{Ni}^0 \approx 43$, $\text{NiO} \approx 35$ и $\text{Ni}_3\text{C} \approx 22$; тогда как в случае термолиза его

полимера $Ni^0 \approx 75$ мас. % и $NiO \approx 25$ мас. %. Для сравнения состав продуктов термоллиза полиакрилата $Ni(II)$, полученного взаимодействием полиакриловой кислоты и ацетата $Ni(II)$ и подвергнутого термоллизу в тех же условиях, был равен $Ni \approx 84$ мас. % и $NiC \approx 16$ мас. % [51]. Частицы имеют форму, близкую к сферической, узкое распределение по размерам и присутствуют индивидуально или в виде агрегатов из 3-10 частиц. Средний диаметр частиц (d_{cp}) показан в Таблице 2.

Таблица 2 – Средний размер сферических кластеров в декарбоксилированной матрице

Образец	CoAcr ₂	FeAcr ₃	FeCoAcr	Fe ₂ CoAcr	Fe ₂ NiAcr	CoMal
d_{cp} , nm	7	7-9	5-6	5-6	6-8	3-4

НЧ распределены в матрице довольно равномерно со средним межцентровым расстоянием 8-10 нм. В случае CoMal, помимо сферических НЧ, наблюдаются также относительно большие агрегаты в форме кубического кристаллического габитуса с размерами 10-20 нм. Важно отметить, что средний размер частиц, образующихся при термоллизе ненасыщенных карбоксилатов металлов, ниже, чем у продуктов термоллиза насыщенных карбоксилатов металлов.

В твердофазных химических реакциях наиболее важными факторами, влияющими на скорость процесса, являются морфологические характеристики исходных соединений, такие как дисперсность, удельная поверхность и топография частиц. С одной стороны, знание об эволюции морфологии твердофазных продуктов позволяет оценить кинетические особенности процесса. С другой стороны, изучение топографии твердофазных продуктов, в частности, в конце термоллиза, позволяет понять физико-химические свойства образующихся материалов. В этом отношении морфология металло-полимерных нанокмозитов, полученных, например,

термолизом соответствующих МХМ в режиме самоорганизации, мало изучена.

Исходные образцы MAcr_n и MMAI_n представляют собой оптически прозрачные кристаллоподобные пористые частицы без кристалличности на расстояниях, сравнимых с длиной волны проходящего света. Они имеют относительно большую удельную поверхность ($S_{0,\text{уд}} = 9\text{-}30 \text{ м}^2/\text{г}$), которая существенно не изменяется во время термолиза. Однако в некоторых случаях (для CuAc_2 , CoAc_2 и в меньшей степени для NiAc_2) крупные агрегаты рассеяны. В результате средний размер частиц уменьшается, а $S_{\text{уд}}$ увеличивается в 2-3 раза, а затем снова уменьшается из-за спекания частиц [30]. Даже на ранних стадиях (при нагревании образца) частицы теряют прозрачность и их поверхность становится сахароподобной, вероятно, в результате процессов десольватации, что может указывать на значительный вклад объемной гомогенной реакции. Таким образом, термолиз этих соединений является гетерогенно-гомогенным процессом [31, 51, 53].

Средние размеры частиц декарбоксилированного металлополимера (данные измерения $S_{\text{уд}}$) оцениваются как $\sim 20\text{-}30 \text{ нм}$ для CuAc_2 и $\sim 30\text{-}50 \text{ нм}$ для CoAc_2 . Электронно-микроскопические и электронографические исследования микроструктуры образца показали довольно узкое распределение частиц по размерам, средний диаметр частиц 4-9 нм и среднее расстояние 8-10 нм между частицами в матрице [51]. Такое распределение частиц в матрице и узкое распределение частиц по размерам может указывать на высокую степень псевдогомогенности декарбоксилирования и образования новой фазы.

Как видно из результатов исследований оптической микроскопии (Таблица 3), порошки карбоксилатов металлов характеризуются высокой и очень похожей дисперсией [54]. Следует отметить, что удельная поверхность $S_{\text{кон,уд}}$ образца увеличивается при термолизе CuAc_2 , CoAc_2 и NiAc_2 . Основные изменения происходят на ранней стадии конверсии и в конце значение $S_{\text{кон,уд}}$ превышает значение $S_{0,\text{уд}}$ в 2-3 раза. В случае CuAc_2 поведение

$S_{\text{кон,уд}}$ ($T_{\text{терм}}$) является своеобразным. Первое значение $S_{\text{кон,уд}}$ увеличивается от $T_{\text{терм}}$ до 220°C , а затем уменьшается, что, по-видимому, определяется спеканием частиц. Однако при термической конверсии FeAcr_3 , FeCoAcr , Fe_2CoAcr , Fe_2NiAcr , CoMal и FeMal значения $S_{\text{кон,уд}}$ существенно не меняются.

Таблица 3 – Дисперсия исходных МХМ и продуктов их термолиза.

МХМ	$S_{0,\text{уд}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	$S_{\text{кон,уд}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	Средний размер частиц ($\mu\text{м}$)
CuAcr_2	14.7	48.0 (190°C) – 53.8 (200°C) – 43.8 (230°C)	5-50
CoAcr_2	20.2	24.1 (350°C) – 42.1 (390°C)	100-150
FeAcr_3	15.0	15.0	1-5
NiAcr_2	16.0	55.0-60.5	60-100
FeCoAcr	9.0	13.6	5-10
Fe_2CoAcr	8.1	11.3	10-15
Fe_2NiAcr	8.5	13.5	100-200
CoMal	30.0	30.0	5-70
FeMal	24.0	26.0	30-50

Было показано, что исходные порошки состоят как из агломератов прозрачных частиц в форме пластин или плоских призм (CoMal), так и из бесформенных стеклообразных частиц. Некоторые крупные кристаллы имели макродефекты, такие как отложения и трещины. Во многих случаях частицы металлического порошка металлических карбоксилатов не вращали поляризованную плоскость проходящего света в скрещенных поляроидах. Это означает, что частицы являются аморфными, и их размеры сопоставимы с длиной волны проходящего света. Частицы CoMal образовали две фракции: аморфные частицы и кристаллические сплюснутые призматические частицы (в некоторых случаях они были хорошо огранены со средним размером $\sim 50 \times 15 \times 5 \mu\text{м}^3$), которые вращали плоскополяризованный свет в скрещенных поляроидах. Расчетное весовое соотношение первой и второй фракций составило 1 : 1. Средние размеры частиц, рассчитанные по $S_{0,\text{уд}}$, составляют

0.01-0.05 мкм (без учета коэффициента формы). Это существенно меньше, чем средние размеры частиц. Такие различия между значениями средних размеров частиц показывают высокую пористость исходных образцов, т.е. блочную структуру с прозрачными межблочными границами. Только аморфные частицы (первая фракция) были изучены с помощью электронной микроскопии. Они продемонстрировали однородную сетку повышенной электронной плотности с размерами частиц 2x2 нм [55].

Важно, что средние размеры частиц составляли 6.0-13.0 нм в случае FeAc_6 (по данным электронной дифракции основным продуктом является Fe_3O_4), 6.0 нм для FeCoAc_8 и $\text{Fe}_2\text{CoAc}_{14}$ (Fe_3O_4 , CoO , Fe_2CoO_4) и 6 нм для CoMal_2 (CoO) [56]. Полученный материал состоит из НЧ, равномерно распределенных в полимерной матрице.

Композиты, полученные термолизом ненасыщенных гидрокарбоксилатов кобальта в потоке аргона, представляют собой черные порошки и, по данным РФА, состоят из двух структурных элементов: НЧ Co_3O_4 (кубическая симметрия) с небольшими примесями CoO (тетрагональная симметрия) и металлического кобальта (гексагональная симметрия), встроенные в матрицу из органического полимера [57]. Черный цвет композитов обусловлен наличием аморфного углерода. Соотношение С:Н в синтезированном композите равно ~ 1 , что указывает на то, что содержание (=СН-) фрагментов в сформированной полимерной матрице очень велико. Исследование композитов методами СЭМ и ПЭМ показывает, что они состоят из агрегатов с размерами от 100 нм до 8 мкм. По данным ЭДА, нанокompозиты, полученные термолизом кислого итаконата кобальта, содержат кобальт, кислород и углерод. Полученные результаты подтверждают образование НЧ Co_3O_4 в полимерной оболочке, которая обычно состоит из (=СН-) фрагментов.

Согласно данным дифракции рентгеновских лучей (Таблица 4), при термолизе итаконата, ацетилендикарбоксилата и аллилмалоната никеля(II) образуются NiO и $\beta\text{-Ni}$, а в композите, полученном в результате термолиза глутаконата никеля, содержится $\alpha\text{-Ni}$ в дополнение к перечисленным фазам

[58]. Продукты термолитза малеата и цис-цис-муконаа никеля содержат NiO, β -Ni и примеси α -Ni.

Таблица 4 – Результаты РФА для продуктов термолитза карбоксилатов никеля(II)

МХМ	Фаза	Группа симметрии	Пространственная группа	Параметры ячейки, Å	Содержание, мас. %
Малеинат никеля	NiO	Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 4.184$	33.4 ± 0.1
	β -Ni	Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 3.519$	57.3 ± 0.1
	α -Ni	Гексагональная	<i>P63 /mmc</i>	–	9.3 ± 0.1
Итаконат никеля	NiO	Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 4.175$	73.3 ± 0.1
		Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 3.523$	26.7 ± 0.1
	α -Ni	Гексагональная	-	-	-
Ацетилен-дикарбоксилат никеля	NiO	Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 4.176$	73.7 ± 0.1
	β -Ni	Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 3.525$	26.3 ± 0.1
	α -Ni	Гексагональная	-	-	-
Аллилмалонат никеля	NiO	Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 4.178$	67.8 ± 0.0
	β -Ni	Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 3.522$	32.2 ± 0.0
	α -Ni	Гексагональная	-	-	-
Глутаконат никеля	NiO	Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 4.178$	21.6 ± 0.1
	β -Ni	Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 3.521$	56.8 ± 0.1
	α -Ni	Гексагональная	<i>P63 /mmc</i>	$a = 2.485$ $c = 4.093$	21.5 ± 0.1
Цис,цис-муконаа никеля	NiO	Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 4.197$	30.0 ± 0.2
	β -Ni	Кубическая	<i>Fm3m</i>	$a = 3.517$	66.8 ± 0.2
	α -Ni	Гексагональная	<i>P63 /mmc</i>	–	2.9 ± 0.1

СЭМ и ПЭМ исследования композитов показывают, что они состоят из агрегатов размером от 0.3 до 260 мкм. Примечательно, что углеродные нанотрубки образуются в нанокompозите, полученном термолитзом итаконата никеля. Как правило, температура роста углеродных нанотрубок обычно

находится в диапазоне 500-1000⁰С, однако в этом случае синтез нанокomпозитов проводился при 335⁰С. Полимеризация ацетилендикарбоксилатов металлов сопровождалась образованием полисопряженных цепей [58]. Полученные нанокomпозиты представляют собой пиролизированные полимерные матрицы с однородным распределением металлосодержащих НЧ [34, 59]. НЧ железа (<10 нм) и кобальта (10-20 нм) являются сферическими, а НЧ цинка (~ 20 нм) имеют вид пластин.

Остатки после термолиза (до 450⁰С) малеатов переходных металлов представляют собой композиты, содержащие два структурных компонента: матрицу из органического полимера и сферические конгломераты из зерен металлов, покрытых полимером [59].

Состав и монофазная однородность малеатов переходных металлов существенно влияют на процесс термолиза, который сопровождается графитизацией матрицы и НЧ [35]. Условия термолиза (температура, атмосфера), лигандное окружение и природа металла в прекурсор способствуют реакциям разложения по разным путям с образованием твердого остатка различных НЧ: металлов, оксидов, карбидов, встроенных в полимерную матрицу или включенных в углеродсодержащую оболочку.

Металлические НЧ были встроены в полимерную композитную матрицу во время термолиза малеатов переходных металлов в атмосфере гелия, вокруг которой имеется незначительная оболочка (Fe) вместе с полимерной (Co) или графеновой (Ni) оболочкой, содержащей оксидные примеси (только для композитов на основе железа и кобальта) [36, 37]. В частности, полимерная матрица композита, полученного из малеата кобальта, содержала четыре типа НЧ: α -Co, β -Co и CoO в полимерных оболочках и Co₃O₄ без полимерной оболочки. Сферические конгломераты (50-200 нм) с многочисленными медными сферическими частицами (5-10 нм) введены в полимерную матрицу в композитах с Cu. После 7 дней выдержки композитов на основе меди в воздухе они показывают оксидную фазу Cu₂O в дополнение к металлической фазе. Более длительное хранение приводит к почти полному окислению меди.

Изучение неизотермического термолиза моногидрата итаконата кадмия между температурой окружающей среды и 600°C в различных динамических атмосферах N₂, H₂ и воздуха показало, что CdO является единственным твердым продуктом, полученным в результате термолиза на воздухе [60]. В N₂ в твердом продукте доминировали оксид кадмия и следы металлического кадмия и гидроксида кадмия Cd(OH)₂. Однако в атмосфере H₂ в качестве основного продукта был получен металлический кадмий, который сублимируется выше 450°C.

СЭМ-изображения демонстрировали наностержни диаметром 30-60 нм и длиной несколько микрометров. Проверка изображения показывает, что термолиз координационного полимера Zn(L)(ADC), где L представляет собой 5-аминобензол-1,3-дикарбоновую кислоту, при 600°C привел к образованию более однородных стержней с большей длиной [61].

Сферические НЧ серебра, встроенные в углеродную матрицу, были синтезированы термолизом AgADC. Важно, что эти НЧ, которые образуются либо при термолизе при 300°C в автоклаве, либо при термолизе в суспензии ксилола при температуре кипения с обратным холодильником, являются катализаторами для графитовых слоев [62]. Обе реакции протекают путем восстановления *in situ* катионов серебра и полимеризации центральных ацетиленовых тройных связей, а точная температура реакции может контролироваться с помощью ДТА-анализа. Интересно, что термолиз этой соли серебра в ксилоле частично приводит к незначительной фракции квазикристаллического серебра. Графитовые слои, покрывающие НЧ серебра, отчетливо видны на изображениях ПЭМ ВР и, кроме того, определяются наличием sp² углерода в спектрах комбинационного рассеяния обоих образцов. Серебряные НЧ, очевидно, являются основными областями композита, которые связаны слоями углерода. Это соответствует стадиям реакции, когда образование серебряных НЧ является каталитической стадией полимеризации центральных ацетиленовых звеньев.

ПЭМ-изображения НЧ, полученных термолизом акриламидных комплексов железа и никеля, показывают, что метод получения НЧ определяет их размер и форму [63]. В частности, эффект термолиза при более высокой температуре представляет собой прямое увеличение размера частиц, и этот эффект более примечателен для НЧ железа. Фактически, высокая температура термолиза (600 °С) приводит не только к основной тенденции агрегации металлических частиц, но и к образованию неорганической оболочки Fe_3C , окружающей железное ядро, что увеличивает общий объем НЧ [57]. Размер и состав НЧ, а также состав термолизованной полимерной матрицы зависят от конкретного типа металлического ядра. Габаритные размеры металлических НЧ варьируются от 5 до 20 нм в зависимости от металлического ядра и условий термолиза. Структура ядро-оболочка НЧ может быть схематически представлена, как показано на Рисунке 4 [64].

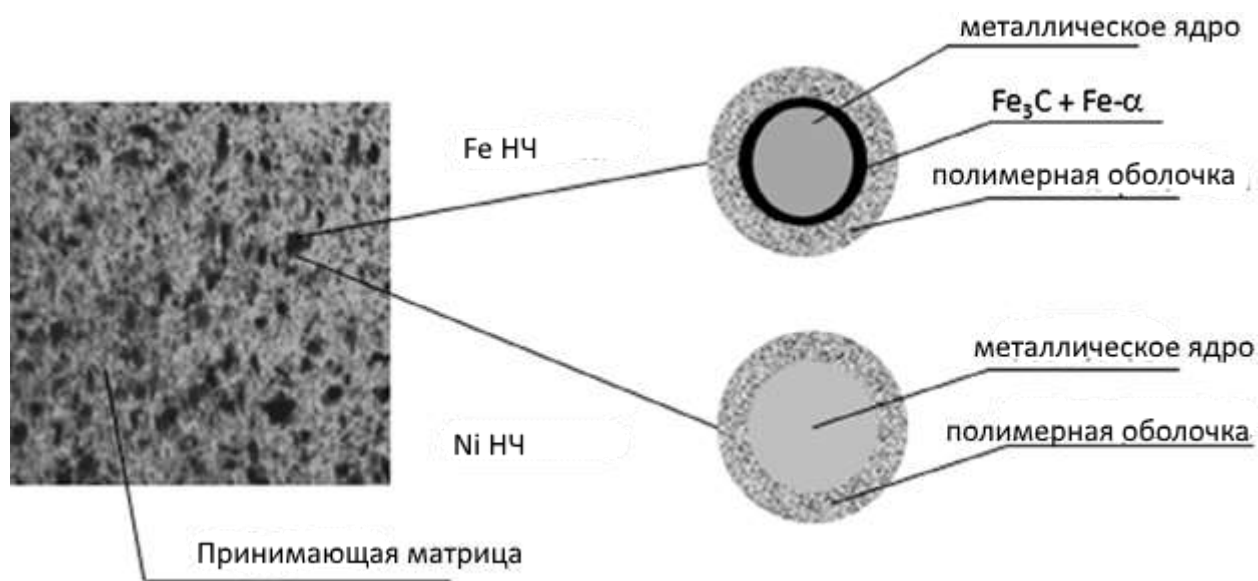


Рисунок 4 – Схематизация продуктов термолиза акриламидных комплексов железа и никеля

Таким образом, во время термолиза МСМ образуется материал, состоящий из НЧ, стабилизированных в матрице с узким распределением по размерам.

1.3 Фронтальная полимеризация металлосодержащих мономеров

Одним из эффективных способов получения полимеров является фронтальная полимеризация, которая заключается в проведении процесса полимеризации в локализованной реакционной зоне и во фронтальном (автоволновом) режиме его распространения по всему объему. При ФП мономер локально нагревают до тех пор, пока не активируется его полимеризация, а производимое тепло от полимеризации дополнительно стимулирует реакцию. Процесс автоактивации создает распространяющуюся реакционную волну, которая быстро превращает имеющийся мономер в полимер. Для реакций ФП характерны экзотермические выходы более 100 кДж/моль, при которых теплота реакции намного превосходит тепловые потери и процесс протекает, как правило, при относительно высоких температурах. Формирование фронта полимера в типичных случаях осуществляется путем тепловой эволюции, в значительной мере зависящей от теплоемкости исходного мономера. В конечном счете, тепловой эффект ФП определяется энтальпией самого процесса, теплоемкостью веществ, плотностью реакционной среды и тепловыми потерями. Явление ФП было открыто в 1970-х годах [65, 66]. ФП является многообещающей стратегией, которая существенно снижает производственные затраты, используя энтальпию полимеризации для обеспечения энергии для синтеза материалов без привлечения внешнего источника энергии [67]. ФП имеет несколько важных преимуществ: более низкие затраты энергии, глубокие степени конверсии, короткие времена реакции, высокие скорости и возможность проведения полимеризации в чистом мономере без растворителя, что важно с точки зрения решения экологических проблем и т.д.

На сегодняшний день были разработаны три типа ФП: термическая ФП [6, 68-70], фото-ФП [71-73] и изотермическая ФП [74, 75]. В настоящее время ФП органических мономеров широко используется для синтеза самых разнообразных полимерных материалов, в том числе функционально-градиентных полимеров, нанокомпозитов, гидрогелей, сенсорных материалов

и т.д. [76-78]. Менее изученной является ФП металлосодержащих мономеров [79-82]. В 1990-х годах явление ФП металлосодержащих мономеров было впервые обнаружено на примере акриламидных комплексов нитратов переходных металлов [7]. Недавно был разработан новый подход к синтезу функциональных материалов путем ФП металлосодержащих мономеров в присутствии высокодисперсного минерального носителя [8-11, 83-87].

В настоящее время имеется ряд публикаций по изучению макрокинетики и динамики ФП, а также математических моделей самораспространяющихся процессов полимеризации [88-91].

Процесс ФП, как частный случай свободнорадикальной полимеризации, удобно рассматривать, исходя из последовательности трех стадий: инициирования, роста и обрыва цепи, которые осуществляются в шести химических реакциях. В типичной свободнорадикальной ФП мономер помещают в сосуд, а источник тепла располагается на одном конце сосуда. Первая фаза (инициирование) возникает в системе в тот момент, когда относительно небольшое количество исходного мономера подвергнется термическому распаду по свободно-радикальному механизму, а образующийся инициатор термически нестабилен. Таким образом, эта стадия состоит из двух химических реакций: исходный мономер разлагается с образованием свободных радикалов (разложение) и свободный радикал объединяется с молекулой мономера с образованием димерного радикала (инициирование цепи) [92]. После инициирования следует стадия роста, которая осуществляется путем последовательного присоединения мономерных молекул к активной вначале димерной, а затем олигомерной цепи. В ходе процесса роста цепи образующуюся полимерную цепочку можно идентифицировать с помощью степени полимеризации. При переходе реакции в стадию обрыва цепи возможно образование нескольких продуктов в незначительных количествах, связанных со статистической вероятностью рекомбинации свободных радикалов или формированием иных неактивных в реакционном плане веществ.

Для анализа распространения стационарного фронта необходимо учитывать не только кинетические, но и теплофизические параметры системы [93], поскольку скорость и высота распространения фронта полимеризации зависит от энтальпии процесса и минимизации теплопотерь самой системой. В целом, математически описать процесс ФП можно с использованием уравнений, в которых допускаются следующие условия: радиус ампулы мал по сравнению с длиной, вещество уплотнено и не имеет воздушных полостей, что позволяет моделировать ампулу как одномерную полубесконечную область с координатой $x \geq 0$. В свою очередь, вышеизложенный подход создает условия для моделирования кинетического процесса в момент времени τ с помощью пяти уравнений. Рассматривая одномерную модель ФП на основе этого подхода, схему процесса распространения фронта можно изобразить Рисунком 5.

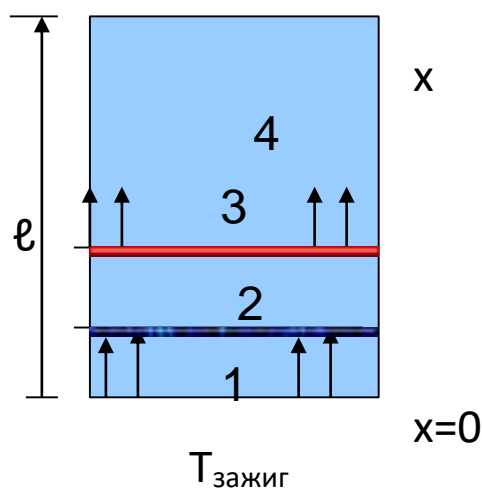


Рисунок 5 – Схематичное изображение процесса распространения фронта полимеризации: 1 - зона сформированного продукта реакции (полимера); 2 - зона реакции; 3 - зона прогрева; 4 - зона холодного мономера.

Реакционная система, состоящая из мономера, находится в адиабатическом состоянии при температуре T_0 . В начальный момент времени $\tau = 0$, на торцевую часть уплотненного столба вещества с координатой $x = 0$ подводится тепло, равное температуре зажигания (поджига) процесса ФП

$T_{\text{зажиг}} > T_0$, стимулирующее формирование инициатора в слое теплопередачи, находящемся в центре столба вещества, поскольку внутри теплотери минимальны. В результате первоначально образуется полимер в виде расплава (зона 1). В зоне 2 происходит реакция полимеризации (рост цепи полимера), экзотермический характер процесса способствует прогреву вещества в зоне 3 (зона прогрева), выталкивая вверх холодный слой мономера (зона 4). Поскольку в центре столба вещества теплотери меньше, чем в пристеночном слое, центральная часть столба движется быстрее, чем зона у стенок сосуда, создавая эффект плавающего слоя. За счет теплопроводности вещества процесс распространяется по длине сосуда l и в течении некоторого времени входит в фазу стационарного режима распространения фронта полимеризации. Время, в течении которого будет происходить распространение фронта, считается скоростью ФП - w [94].

1.4. Металлосодержащие наноматериалы в качестве добавок к смазочным маслам

В последнее время использование наноматериалов в качестве присадок к смазочным материалам (также известных как наносмазки) стало важной областью исследований [95-97]. Подход на основе наносмазок используется для преодоления недостатков обычных противоизносных и антифрикционных присадок, связанных с необходимостью химических реакций с подложками и, следовательно, с индукционным периодом для получения трибо-пленки на поверхности трения. Основными достоинствами НЧ являются их размеры в нанометровом диапазоне, которые хорошо приспособлены для идеального заполнения поверхности трения, что позволяет сочетать многие свойства, включая противоизносные и противозадирные присадки, а также модификаторы трения. Из-за низкой температуры плавления и высокой химической реактивности НЧ могут оседать на микродефектах поверхностей трения и в некоторой степени играть роль «самовосстановления» [96]. Кроме того, НЧ имеют более высокую теплопроводность, чем базовая жидкость, что

способствует выделению тепла, генерируемого трением, и поддерживает стабильность трибопар. Существенным преимуществом наносмазок является то, что они в основном не нуждаются в трибоактивных элементах, таких как фосфор и сера, для улучшения трибологических свойств базового масла, демонстрируя превосходные характеристики снижения трения и износа. НЧ представляют значительный интерес для улучшения свойств биоразлагаемых смазочных материалов. Наконец, большинство НЧ являются экологически чистыми, поскольку они сводят к минимуму использование опасных материалов и добавок [97, 98], что очень полезно для устойчивости окружающей среды и экономики. Наносмазки отвечают требованиям зеленой трибологии, которая является новой областью для большого числа трибологов [99].

Хорошо известно, что смазка может быть разделена на три различных режима: граничная смазка, смешанная смазка, эластогидродинамическая/гидродинамическая смазка [100, 101]. Среди них трение и износ особенно высоки при граничной и смешанной смазке, что приводит к высокому износу машин и потерям энергии [102]. Следовательно, присадки к смазочным материалам очень важны для граничной смазки из-за более высокого коэффициента трения (COF) [98]. Актуальные проблемы снижения трения и износа требуют адаптируемой смазки для различных условий эксплуатации.

На сегодняшний день, несмотря на значительное количество экспериментальных исследований в отношении НЧ в качестве присадок к смазочным материалам, многие аспекты их трибологического поведения до сих пор полностью не изучены.

В большинстве проведенных исследований отмечается, что добавление НЧ к смазке может повысить ее трибологические характеристики, которые в значительной степени зависят от состава смазки [101, 103]. Согласно данным [104], на металлосодержащие наноматериалы приходится 72% исследованных наносмазок. Металлические НЧ обладают уникальными химическими и

физическими свойствами в качестве присадок к смазочным материалам [105-108]. Нано-металлы с низким напряжением сдвига, высоким растяжением и низкой температурой плавления применяют в качестве модификаторов трения из-за их превосходной способности уменьшать трение, а также проявлять противоизносные и самовосстанавливающиеся свойства.

Среди металлических НЧ Cu-содержащие наносмазки получили особое внимание благодаря их замечательным результатам [105-108]. Медные НЧ обычно имеют небольшие размеры частиц, низкие температуры плавления и желаемую пластичность; следовательно, они хорошо воспринимаются как превосходный противоизносный и противозадирный агент по сравнению с аналогичными продуктами [106, 107]. Медные НЧ в качестве присадок обладают значительно лучшими трибологическими свойствами смазочных материалов, что позволяет производить необходимую смазку оборудования. В качестве типичного примера отметим использование двух коммерчески доступных базовых масел с синтетическими моторными маслами марок SAE 5W40, диспергированных с 0.2 мас. % НЧ меди [108]. Значительное снижение трения и износа порядка менее чем на 13% наблюдалось при трибологических характеристиках базовых масел. Медные наносмазочные материалы на поверхности трения образуют граничные пленки, которые помогают повысить трибоэффективность благодаря снижению трения и износа.

В другом интересном примере были оценены трибологические свойства наносмазок на основе НЧ Fe, Cu и Co, которые были добавлены по отдельности и попарно в минеральное масло [105]. Cu-содержащие наносмазки значительно снижают трение и износ по сравнению с другими НЧ при добавлении по отдельности. В частности, присутствие НЧ Cu уменьшило трение на 49%, содержание Fe снизило на 39%, а добавление Co снизило до 20% по сравнению со смазочным материалом без присадок. Когда они добавлялись парами, наносмазки, содержащие Fe-Cu и Co-Cu, показали снижение трения до 53%, а Fe-Co уменьшило коэффициент трения на 36%.

Механизмы смазывания металлических НЧ могут быть сгруппированы в следующие: а) формирование трибо-пленки или адсорбционной пленки. Эти пленки могут изменять свойства поверхности и разделять две поверхности трения, которые дают многообещающие трибологические характеристики; б) добавленные НЧ прокатывались внутри двух поверхностей скольжения, что привело к снижению трения и износа; в) НЧ уплотнялись на дорожке износа из-за тепла и давления, возникающих в процессе трения. Это явление было названо эффектом спекания или восстановления.

В качестве присадок к смазочным материалам используются различные оксиды металлов, в том числе TiO_2 , CuO , Fe_3O_4 , ZnO , Co_3O_4 , Al_2O_3 и другие [109, 110]. Их механизмы смазывания аналогичны металлосодержащим наноматериалам, включая образование трибо-пленки или адсорбционной пленки, эффект скатывания и эффект спекания или восстановления. В качестве типичного примера отметим, что сферические НЧ CuO и TiO_2 в качестве присадок к смазочным материалам продемонстрировали хорошее снижение трения и противоизносные свойства, особенно для CuO [111]. Снижение трения можно объяснить влиянием вязкости при низкой температуре и эффектом качения при высокой температуре, а противоизносный механизм связан с осаждением НЧ CuO на поверхности трения, что может снизить напряжение сдвига и улучшить трибологические свойства.

Следует отметить использование оксидных НЧ (ZnO и CuO) в качестве присадок к смазочным материалам [112-114]. Например, биосмазывающие вещества, использующие растительные масла (соевое и подсолнечное) с добавками НЧ ZnO и CuO , являются биоразлагаемыми и имеют лучшие характеристики при граничной смазке.

Среди факторов, которые оказывают наибольшее влияние на трибологические свойства наносмазок, важно упомянуть размер, морфологию, функционализацию поверхности и концентрацию НЧ.

Трибологические характеристики наносмазок напрямую зависят от размера НЧ. В частности, размер НЧ определяет их внутренние механические

и физико-химические свойства, которые, в свою очередь, влияют на их трибологические свойства. Для материалов с диапазоном размеров 100 нм или выше твердость увеличивается с уменьшением размера частиц из-за увеличения числа дислокационных скоплений для кристаллов (режим Холла-Петча). В этом режиме твердость увеличивается линейно с обратным квадратным корнем размера твердой частицы. При критических размерах зерна, обычно ниже 10 нм, наноматериалы становятся мягче с уменьшением размера (обратный режим Холла-Петча). Если твердость НЧ превышает твердость материала трибо-пары, то это приводит к вдавливанию и царапанию. Например, высокая твердость (8-9 по шкале Мооса) нано- Al_2O_3 по сравнению с металлическим субстратом привела к абразивному износу и повторной агломерации НЧ [115]. Следовательно, при разработке наносмазки необходимо учитывать взаимосвязь между размером и твердостью НЧ. При выборе подходящего размера НЧ, важным параметром является отношение среднеквадратичной шероховатости поверхности смазки к радиусу НЧ. Другими словами, системы смазки на основе НЧ должны оставаться в зоне контакта во время нагрузки и сдвига, чтобы защитить поверхности трения. Если размер НЧ слишком велик по сравнению с характерной шкалой длины шероховатости поверхностей сдвига, они не будут оседать в зоне контакта, что приведет к плохой смазке. Однако, когда характерные масштабы длины шероховатости намного больше, чем радиус НЧ, впадины между неровностями поверхностей сдвига могут быть заполнены НЧ.

Следует отметить исследование наносмазки на основе НЧ CuO , добавленных в синтетическое масло с тремя уровнями концентрации и размера: 0.1, 0.25, 0.5 мас. % и 2.5, 4.4, 8.7 нм, соответственно [114]. Оказалось, что низкая концентрация НЧ уменьшает износ и способствует гладкой поверхности, в то время как большая пластическая деформация наблюдается при высокой концентрации. В то же время наименьший размер НЧ соответствует наименьшему COF. В целом, наилучшие результаты были получены для наносмазки с концентрацией 0.1 мас. % и размером НЧ 2.5 нм.

Форма НЧ, используемых в качестве присадок к смазочным материалам, является еще одним важным параметром при разработке наносмазок, поскольку она напрямую определяет давление, испытываемое НЧ во время загрузки. Согласно статистике форм НЧ, большинство форм НЧ являются сферическими, за ними следуют гранулированные, листовые, лукообразные и нанотрубки. НЧ сферической формы демонстрируют высокую несущую способность и характеристики трения благодаря эффекту шарикоподшипника, который может изменять характеристики трения от скольжения к качению, уменьшая трение [116, 117]. Сферическая форма НЧ приводит к точечному контакту со встречной поверхностью. Линейный контакт связан с нанолитами, в то время как плоский контакт является особенностью нанопластинок.

Представляет интерес исследование трибологических свойств монокристаллических наностержней α - и β - MnO_2 в качестве нанодобавок в зеленых смазках [118]. Минимальный момент трения наблюдался для пальмового масла с добавленным α - MnO_2 , за которым следовало пальмовое масло с добавленным β - MnO_2 и чистое пальмовое масло. В то время как наностержни β - MnO_2 показали снижение COF примерно на 15%, наностержни α - MnO_2 являются еще лучшими нанодобавками, что дало снижение до 30%. Такое увеличение противоизносных свойств обусловлено, главным образом, взаимодействием между действием качения и образованием защитного слоя соответствующими квазиодномерными полиморфами MnO_2 .

Функционализация поверхности НЧ используется для регулирования коллоидной стабильности дисперсии НЧ и для увеличения смазывающей способности большинства слоев НЧ. Хорошо известно, что нефункционализированные НЧ имеют тенденцию к агрегации в инертных неполярных жидкостях, таких как углеводороды. Агрегацию обычно предотвращают путем защиты НЧ посредством стерической или электростатической стабилизации, которая, как правило, включает в себя покрытие НЧ полимером или поверхностно-активным веществом. Следует

отметить, что функционализированные НЧ обладают лучшими смазывающими свойствами по сравнению с чистыми НЧ, поскольку последние испытывают перенос материала, когда вступают в непосредственный контакт со срезающими поверхностями, в то же время предотвращая холодную сварку срезающих поверхностей. В конечном счете, такие НЧ позволяют использовать более высокую несущую способность без снижения смазывающей способности [119].

Cu НЧ способны осаждаться и заполнять микропоры и канавки на стальных поверхностях трения при более высокой нагрузке и, следовательно, значительно снижать износ стальной пары за счет самовосстановления изношенных поверхностей [120]. Мелкодисперсные НЧ Cu, покрытые поверхностно-активным веществом, добавляли в качестве присадки к полностью сформированным моторным маслам [121]. Трибологический процесс образования защитных пленок на поверхности металла состоит из накопления полярных молекул путем поглощения с образованием пленки модификатора трения и механохимических процессов, включающих сочетание окислительно-восстановительных реакций и образования третьего тела. Необходимо упомянуть треугольные нанопластины меди, приготовленные с цетилтриметиламмонийбромидом в качестве покрывающего агента [122]. В качестве присадки к смазочным материалам нанопластины ответственны за образование пленки на границе раздела пары трения, 12% -ное снижение COF смазочного материала и 82.2%-ное снижение потерь на износ. В качестве добавки в жидкий парафин использовались НЧ Cu, покрытые диоктиламин-дитиокарбаматом [123] или алкантиолами [124]. Они обладают отличными противоизносными и антифрикционными свойствами благодаря осаждению НЧ Cu с низкой температурой плавления на изношенной стальной поверхности, что приводит к образованию на ней самовосстанавливающегося защитного слоя.

Подходящая концентрация является еще одним важным фактором, который влияет на характеристики трения наносмазок. Как правило,

добавление НЧ является эффективным в снижении трения и износа даже при концентрациях ниже 1 мас. % [105] и выше 2 мас. % [125], что указывает на то, что НЧ не имеют идеальной концентрации. Кроме того, не было предсказуемой связи между концентрацией и влиянием нанодобавки на трение и износ. Следует отметить, что существует оптимальная концентрация, при которой COF минимален. Однако оптимальная концентрация сильно зависит от системы, так как состав смазки должен быть отрегулирован для каждого рабочего условия [126]. В то же время для минеральных, синтетических и растительных масел была установлена фиксированная оптимальная концентрация 0.5 мас. % НЧ CuO и НЧ ZnO [127]. Для наносмазок на основе подсолнечного масла и двух типов нанодобавок, т.е. CuO и SeO₂, с различными концентрациями от 0.1 до 0.5% мас./об., концентрация нанодобавок 0.10% мас./об. является оптимальной из-за наименьшего пятна износа и COF [128]. Более высокая концентрация НЧ ухудшает характеристики базового масла. Трибологическое поведение и срок службы гафния, легированного алмазоподобными тонкими пленками, имели низкий COF и превосходную износостойкость при оптимальной концентрации Hf 0.42 ат. % [129].

Полученные результаты показывают, что каждый вид НЧ следует анализировать с учетом как упомянутых факторов (размер, морфология, функционализация поверхности и концентрация), так и условий применения (температура, нагрузка, скорость скольжения) и природы базовой смазки.

Исследование механизмов смазывания считается решающим параметром для полного понимания трибологии наносмазок. Однако определение активных механизмов остается предметом обсуждения для многих исследований, связанных с металлосодержащими нанодобавками к смазочным маслам. Исследователи предложили ряд механизмов, использующих методы анализа поверхности для объяснения увеличения смазки наносмазками. Эти механизмы включают в себя эффект

шарикоподшипника, формирование защитной пленки, эффект восстановления и полирующий эффект.

Сферические и квазисферические НЧ обычно функционируют как крошечные шарикоподшипники, которые катятся в зону контакта и изменяют трение скольжения на смесь трения скольжения и качения. В частности, трение качения сферических НЧ CuO на поверхности контакта может улучшить трибологические свойства базового смазочного материала [127]. Введение наносмазки может привести к превосходному качеству продукта из-за качения НЧ между поверхностями скольжения, таким образом предотвращая поверхностный контакт [130].

Защитная пленка на тестируемых поверхностях также называется трибо-пленкой, которая определяет трибологическое поведение поверхностей трения. Образование пленки инициируется реакцией между обработанным материалом и добавками в условиях окружающей среды или трибо-спекания [131]. Скорость образования трибо-пленки должна быть выше, чем скорость удаления износа, чтобы защитить изношенные поверхности [132]. Самовосстановление необходимо для поддержания трибо-пленки с достаточной адгезией к подложке и внутренней когезией, чтобы выдерживать трение при граничной смазке. НЧ играют жизненно важную роль в формировании трибо-пленки на контактных поверхностях для улучшения характеристик двигателя внутреннего сгорания с помощью различных механизмов [133]. Трибологические характеристики связаны с механической прочностью и толщиной трибо-пленки, получаемой на изношенных поверхностях [134]. Как представлено в некоторых работах [105, 111], эффективность металлических НЧ объясняется их осаждением на изношенных поверхностях, образующих тонкий слой, обычно более мягкий, чем подложка, способный уменьшить трение за счет меньшего сопротивления скольжению и защитить подложку от износа путем предотвращения контакта металла с металлом.

Эффект исправления или самовосстановления характеризуется осаждением НЧ на поверхностях трения и компенсацией потери массы. Во время этого явления НЧ наносятся на поверхность износа и могут заполнять шрамы и канавки поверхности трения, чтобы уменьшить истирание. Суспензии поверхностно-модифицированных НЧ CuO в смазке на биологической основе показали высокие характеристики трения по показателю износа под нагрузкой и низкому износу гильзы цилиндра из-за эффекта поверхностного изгиба НЧ [101].

Эффект полировки, также называемый эффектом сглаживания, проявляется, когда шероховатость смазочной поверхности уменьшается путем абразивной обработки с помощью НЧ. В трибологических контактах НЧ могут заполнять промежутки с грубыми неровностями, которые могут действовать как резервуары твердых смазок (НЧ) в контакте. Этот процесс заполнения грубых долин называется процессом сглаживания. Механизм «искусственного сглаживания» или полировки приводит к улучшению трибологических характеристик, в основном из-за уменьшения шероховатости поверхности [135].

1.5. Заключение

Рассмотренные литературные сведения отражают интерес многих авторов к области металлосодержащих мономеров. При этом отсутствует комплексный подход и сравнительная характеристика между различными представителями этого класса соединений. Недостаёт описания препаративных методов синтеза, сопоставления методов полимеризации. Присутствующие отрывочные сведения по получению нанокомпозитов не позволяют оценить общую картину. Вместе с тем, изучение металлосодержащих мономеров, безусловно, является важным и перспективным направлением неорганической химии.

На основании анализа имеющихся данных представляло интерес провести исследование физико-химических свойств и строения

смешаннолигандных комплексов на основе непредельных карбоксилатов металлов и полипиридиновых лигандов. Особый интерес вызывают их термические превращения в твёрдой фазе, ведущие к полисопряжённым структурам. Имеющиеся сведения о строении некоторых комплексов, а именно, расстояния между реакционными центрами и их упорядоченность, показывают расположенность к топохимической твёрдофазной полимеризации. В условиях контролируемого термолиза можно предполагать образование металлосодержащих нанокomпозитов со структурой «ядро-оболочка». Продукты термических превращений металлосодержащих мономеров представляют несомненный интерес в качестве присадок к смазочным маслам. Выяснению этих проблем и посвящена настоящая работа.

ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Синтез и строение металлохелатных мономеров

В качестве объектов исследования были выбраны МХМ на основе непредельных карбоксилатов металлов акриловой (HAcр), коричной (Hcinn), малеиновой кислоты (H₂Mal) и хелатирующих полипиридиновых лигандов 2,2'-бипиридин (bpy), 1,10-фенантролин (phen), 4'-фенил-терпиридин (tpy). Формулы кислот и полипиридиновых лигандов представлены на Рисунке 6. Следует отметить, что к настоящему времени получены некоторые представители этого класса соединений на основе bpy и phen, однако комплексы tpy практически не известны. Кроме того, в этих работах стадии сопряженного термоллиза таких комплексов, а, следовательно, и свойства получаемых НЧ не были изучены.

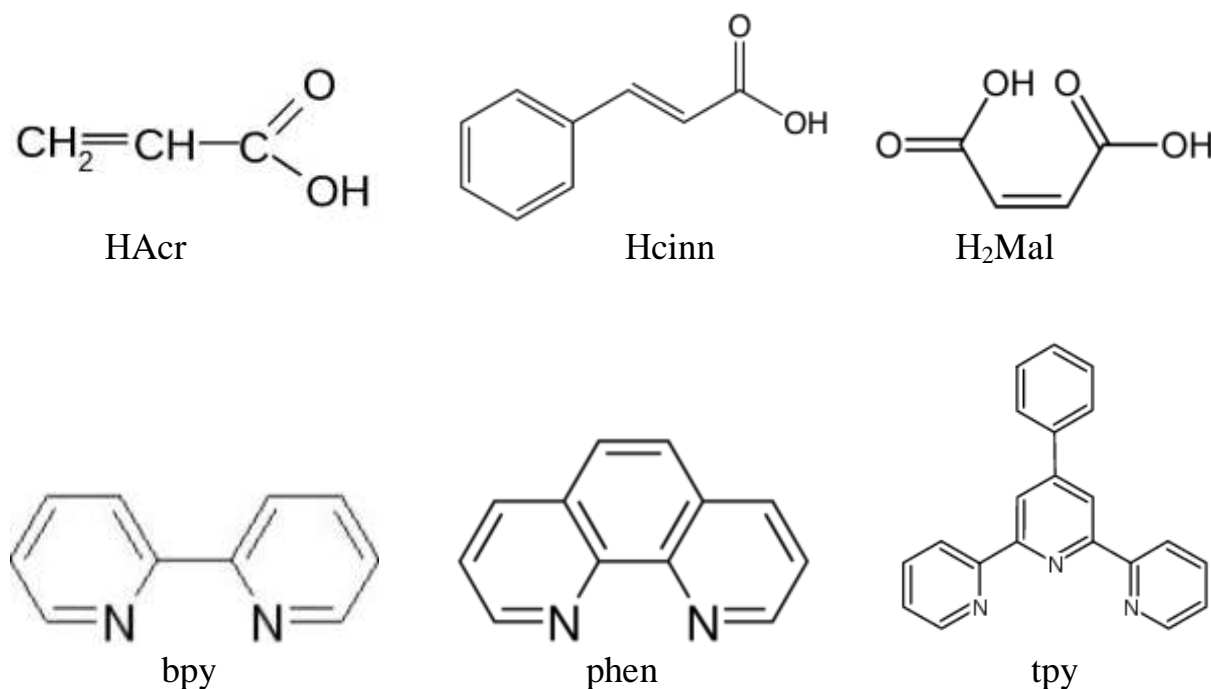


Рисунок 6 – Формулы исходных кислот и полипиридиновых лигандов

Выбор акриловой кислоты обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, она является простейшим представителем непредельных карбоновых кислот [5, 32, 136-138], а во-вторых, на примере акрилатов переходных металлов проведены наиболее детальные исследования кинетики

сопряженного термолита и свойств образующихся наноструктурированных материалов [12]. Карбоксилаты металлов представляют собой большую группу соединений металлов, содержащих карбоксилатную функциональную группу с различным типом координации с атомом металла, включая тип хелатирования (Рисунок 7) [136-139]. В наиболее типичных случаях RCOO⁻ группа может координироваться с металлом в виде монодентатного (I) лиганда в анти- и син-конфигурации, бидентатного циклического (хелатного) (II) и бидентатного мостикового цепочечного лиганда (III). Такое широкое разнообразие возможных структур карбоксилатов металлов в случае ненасыщенных аналогов может быть дополнено структурной функцией кратной связи, которая, как известно, может участвовать в координации с атомом металла с образованием π-связи.

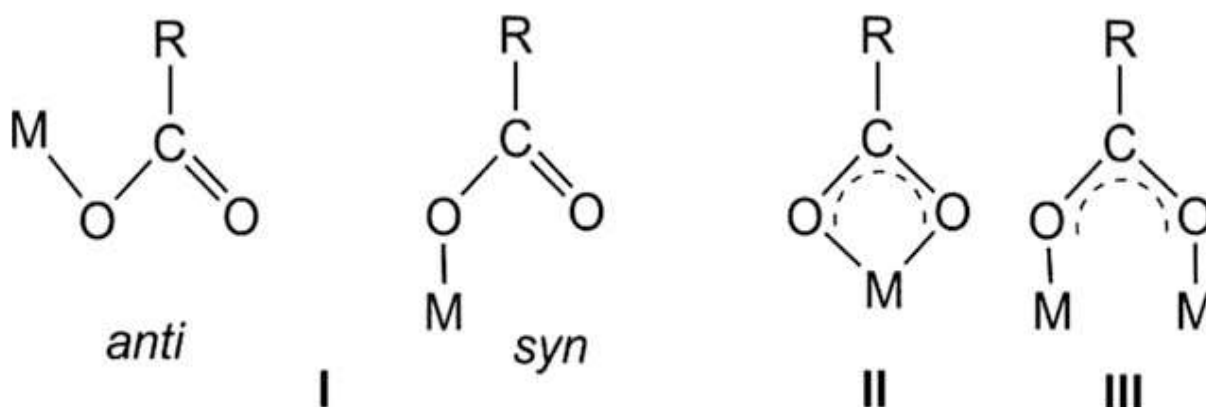


Рисунок 7 – Основные координационные режимы ненасыщенных карбоксилатов

Тщательный анализ уже опубликованных работ показывает, что акриловая кислота использовалась в синтезе комплексов вместе с различными донорными азотными лигандами, такими как 2,2'-бипиридин [16, 140-144] и 1,10-фенантролин [13, 140-145]. Важно отметить, что согласно данным физико-химических исследований комплексы Ni(II) и Co(II) имеют октаэдрическое строение, а комплексы Cu(II) - квадратнопирамидальную стереохимию.

Кристаллическая структура $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{AcCr})_2(\text{H}_2\text{O})]$ состоит из нейтральных комплексов. Ион $\text{Ni}(\text{II})$ является шестикоординированным двумя атомами азота bpy, двумя атомами кислорода из одного хелатирующего акрилата, одним атомом кислорода из другого монодентатного иона акрилата и одним кислородом из координированной молекулы воды, создавая искаженное октаэдрическое окружение.

Асимметричная единица комплекса $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{AcCr})_2(\text{H}_2\text{O})]$ представляет собой два кристаллографически независимых моноядерных фрагмента. Ионы меди(II) являются шестикоординированными двумя атомами азота bpy, двумя атомами кислорода из одного хелатирующего акрилата, одним атомом кислорода из монодентатного акрилат-иона и атомом кислорода из координированной молекулы воды, что создает искаженную октаэдрическую геометрию.

В настоящей работе комплексы акрилатов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с bpy и phen были синтезированы по известным методикам, а комплексы акрилатов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с tpy были получены впервые по реакции избытка хелатирующего полипиридинового лиганда с исходным акрилатом в этанольных растворах.

Полученные МХМ представляют собой окрашенные в различные цвета кристаллические вещества, достаточно хорошо растворимые в воде, этаноле и ДМФА.

Согласно данным элементного анализа, комплексы могут быть сформированы как вещества имеющие молекулярное строение $\text{M}(\text{AcCr})_2\cdot\text{L}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L представляет собой молекулу 4-фенилтерпиридина. РСА показал, что взаимодействие терпиридинового лиганда с акрилатом меди, имеющим биядерное строение типа «фонарика», приводит к мономеризации исходного соединения металла с образованием МХМ с пятикоординированным атомом металла (Рисунок 8).

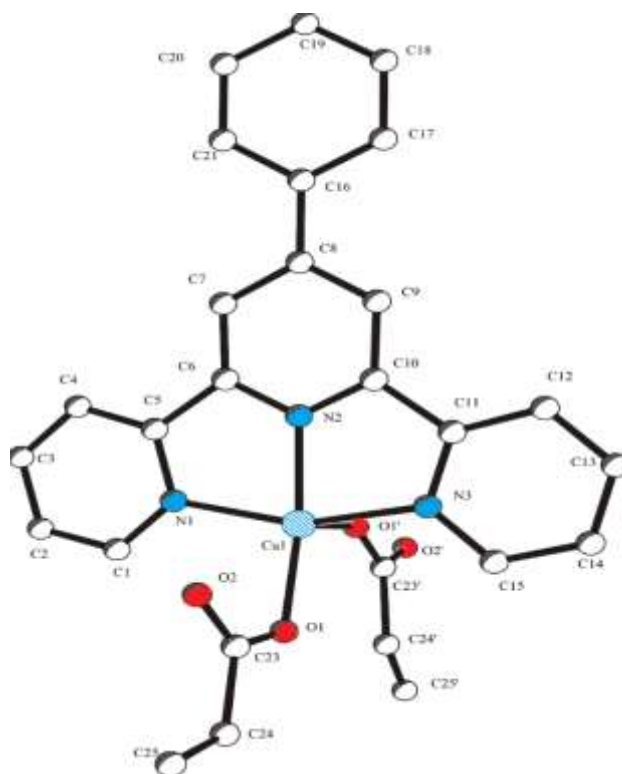


Рисунок 8 – Молекулярная структура комплекса $[\text{Cu}(\text{Acr})_2(\text{tru})]$, включая схему нумерации атомов. Атомы водорода опущены для краткости

В качестве другой ненасыщенной карбоновой кислоты была выбрана коричная кислота, которая представляет собой пример ненасыщенной кислоты, в которой двойная связь имеет заместители при обоих атомах углерода. Хорошо известно, что металлосодержащие мономеры с такой кратной связью не вступают в реакцию свободнорадикальной полимеризации [146]. Поэтому представляло интерес изучить поведение подобных соединений в случае термической полимеризации. Кроме того, транс-коричная кислота является природным соединением, метаболитом в биосинтетическом шикиматном пути, а также в других биохимических превращениях [147]. Следует также отметить, что сама кислота, ее производные и комплексы металлов имеют широкий спектр интересных применений, о чем свидетельствуют многочисленные работы [148-153].

Взаимодействие циннамата меди и *bpy* в водно-этанольной среде приводит к образованию комплекса $[\text{Cu}(\text{cinn})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$ [17]. Это соединение содержит две молекулы в асимметричной единице: обе имеют

искаженный квадратно-пирамидальный хромофор CuN_2O_3 , возникающий из координации бидентатного bpy-лиганда, двух монодентатных циннамат-ионов и молекулы воды с ионом металла. Интересным аналогом этого комплекса является $[\text{Cu}(\text{cinn})_2(\text{phen})]$, в котором bpy заменен phen: в этом случае в координационной сфере металла нет молекулы воды и имеется искаженное квадратно-плоское расположение цис- CuN_2O_2 , которое возникает из хелатирующего phen и двух монодентатных циннамат-ионов. Атом $\text{Cu}(\text{II})$ и phen-лиганд лежат на двойной оси вращения [15]. $[\text{Cu}_2(\text{cinn})_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}$ содержит положительно заряженный димер ионов меди, соединенных с двумя циннаматами в синхронном режиме с двумя почти параллельными молекулами phen, хелатирующими два иона меди, в то время как молекула воды и один NO_3^- ион координируют осевые положения металла [14]. Димер описывается как пинцетная молекула.

В настоящей работе впервые синтезированы МХМ на основе циннаматов переходных металлов и полипиридиновых лигандов многостадийным методом, включающим выделение соответствующего циннамата металла с последующим его взаимодействием с полипиридиновым лигандом в этаноле. Согласно данным элементного анализа состав МХМ соответствует следующим формулам $\text{Cu}[(\text{cinn})_2(\text{tpy})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$, $\text{Cu}[(\text{cinn})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Cu}[(\text{cinn})_2(\text{bpy})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$, $\text{Co}[(\text{cinn})_2(\text{bpy})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$, $\text{Ni}[(\text{cinn})_2(\text{phen})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$. Сравнение ИК-спектров синтезированных МХМ со спектрами ранее полученных близких соединений [14-17] позволяет сделать вывод о том, что координационный узел иона металла содержит хелатирующий N-гетероцикл, монодентатный циннамат анион и молекулы растворителя.

Малеиновая кислота была выбрана в качестве примера ненасыщенных двухосновных кислот, которые отличаются значительным разнообразием координационных соединений, в частности, возможностью образования различных полимерных структур. Интерес к ним обусловлен возможностью

их использования в качестве прекурсоров наноструктурированных материалов [156].

Среди широкого спектра таких соединений координационные полимеры, содержащие ненасыщенные связи и способные вступать в реакции (со)полимеризации, занимают особое место. Типичными примерами являются координационные полимеры на основе дикарбоновой малеиновой кислоты, которая может выступать в качестве моно-, би- и тетрадентатного лиганда [157-161]. В частности, рентгеноструктурное исследование показало, что кристаллы нормального малеата Ni(II) $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ относятся к моноклинной сингонии (пространственная группа Cc , $Z = 4$) [157]. Обе карбоксильные группы малеиновой кислоты участвуют в связывании металлов с образованием семичленного хелатного кольца.

В то же время бималеат никеля имеет мономерную цепную структуру, в которой два монодентатных лиганда малеиновой кислоты и четыре молекулы воды связаны с атомом металла [156].

Было показано, что взаимодействие малеата никеля и bpy в воде приводит к различным типам комплексов: $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})_2] \cdot 7.34\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [160-162]. В частности, в комплексе $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})_2] \cdot 7.34\text{H}_2\text{O}$ атом никеля(II) координирован в искаженной октаэдрической геометрии двумя атомами O из одной карбоксилатной группы Mal-лиганда и четырьмя атомами N из двух bpy-лигандов.

Аналогичным образом, взаимодействие малеата никеля(II) и phen приводит к различным комплексам: $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [163], $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{Mal}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [164].

В комплексе $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})(\text{Mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ каждый атом Ni октаэдрически координируется одним хелатирующим phen лигандом, тремя молекулами H_2O и одним монодентатным лигандом Mal с образованием молекул комплекса с $d(\text{Ni}-\text{O}) = 2.038-2.090 \text{ \AA}$, $d(\text{Ni}-\text{N}) = 2.066, 2.089 \text{ \AA}$. В комплексе $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ каждый атом Ni октаэдрически координирован

двумя атомами N одного phen лиганда и четырьмя атомами O двух молекул H₂O и двумя бис-монодентатными лигандами Mal с $d(\text{Ni}-\text{O}) = 2.041-2.120 \text{ \AA}$ and $d(\text{Ni}-\text{N}) = 2.095 \text{ \AA}$. В комплексе $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ni²⁺ катион почти октаэдрически координирован двумя атомами азота молекулы phen, одним атомом кислорода (O1M) аниона Mal и атомами кислорода трех молекул воды.

В настоящем исследовании комплексы малеата никеля(II) с bpy, phen и tpy были синтезированы путем реакции избытка хелатирующего N-гетероцикла с исходным комплексом в этаноле. МХМ представляют собой зеленые кристаллические вещества, легко растворимые в воде, этаноле и ДМФА. Согласно данным элементного анализа, комплексы имеют состав $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$, $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{phen}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ и $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{tpy})]$, соответственно. ИК-спектры синтезированных МХМ хорошо согласуются с координационными архитектурами ранее полученных близких соединений [156, 157, 160-164].

Твердотельное строение комплекса $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{tpy})]$ было определено методом РСА, который показал, что соединение является координационным полимером и кристаллизуется в моноклинной форме с пространственной группой P2₁/n. Каждый атом никеля имеет пять координационных связей и хелатируется тремя атомами азота tpy и двумя атомами кислорода фрагментов Mal с образованием хелатного узла NiN₃O₂ (Рисунок 9). Пятикоординационные комплексы с хелатирующими лигандами могут иметь квадратно-пирамидальную или тригонально-бипирамидальную геометрию, и как стерические, так и электронные факторы влияют на нее в каждом конкретном случае.

Изменения в пятикоординационных комплексах между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной структурами количественно определяется с помощью значений параметра τ Ридейка, рассчитанных по формуле: $\tau = (\beta - \alpha)/60$, где β - самый большой угол связи X-Ni-X, а α - второй по величине угол X-Ni-X [169].

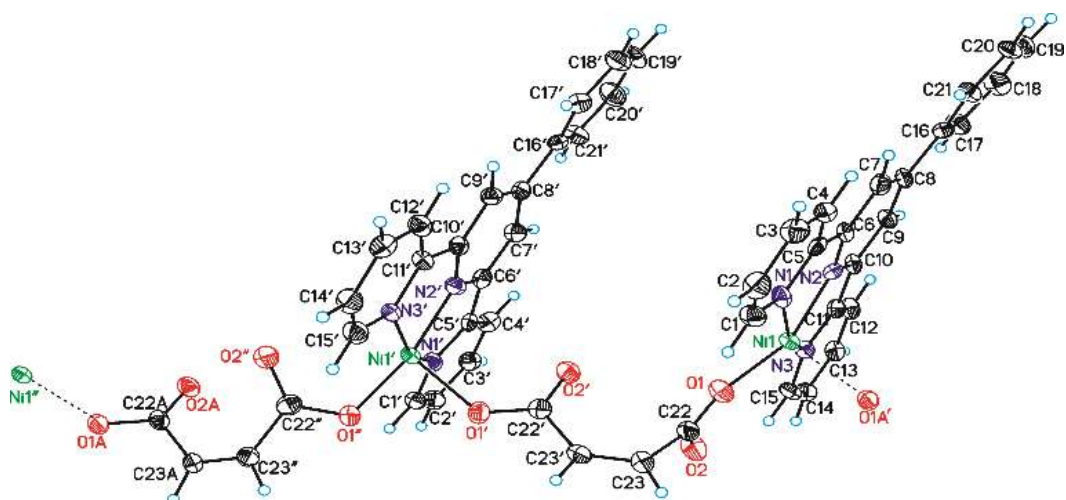


Рисунок 9 – Молекулярная структура комплекса $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{tru})]$, включая схему нумерации атомов. Нумерация атомов водорода опущена для краткости

Координационный полиэдр полученного МХМ ближе к тригонально-бипирамидальному, чем к квадратно-пирамидальному, потому что значение этого параметра (0.162) ближе к 0 (идеальная тетрагональная пирамида), чем к 1 (тригональная бипирамида). Базовые плоскости создаются центральным атомом N из лиганда (N2), и двумя атомами кислорода из лигандов Mal. Два оставшихся атома азота из двух лигандных молекул находятся в верхних положениях. Длины связей и углы комплекса приведены в Таблице 5. Длины связей Ni(1)-N(1) (2.077 Å), Ni(1)-N(2) (1.939 Å) и Ni(1)-N(3) (2.069 Å) находятся в пределах нормального диапазона связей Ni-N для пятикоординационных комплексов никеля с производными терпиридина [166-168]. Жесткий характер tru фрагмента заставляет длины связей Ni-N в комплексе следовать общей тенденции комплексов Ni-терпиридин, а именно, что их центральная связь Ni-N немного короче, чем боковые связи Ni-N.

Таблица 5 – Межатомные расстояния и валентные углы по данным РСА

Ni(1')-O(1')	2.141(4)	C(9)-C(8)	1.408(7)	C(22)-C(23)	1.499(7)
Ni(1')-N(3')	2.067(4)	C(6)-C(5)	1.471(7)	N(3')-Ni(1')-O(1')	94.22(16)
Ni(1')-N(1')	2.049(4)	C(6)-C(7)	1.378(7)	N(1')-Ni(1')-O(1')	101.42(15)
Ni(1')-O(1'')	1.913(4)	C(9')-C(10')	1.388(7)	N(1')-Ni(1')-N(3')	155.74(18)
Ni(1')-N(2')	1.941(4)	C(10')-C(11')	1.482(7)	O(1'')-Ni(1')-O(1')	87.95(15)

2.2 Термические превращения металлохелатных мономеров

В целом изучение термических превращений металлосодержащих мономеров показало общую картину характера их сопряженного термолиза, состоящего из трех последовательных ключевых этапов [5, 12, 32-34]: дегидратация (десольватация) исходных мономеров; твердофазная полимеризация дегидратированных мономеров; декарбоксилирование полученного металлополимера в металлосодержащую фазу и бескислородную полимерную матрицу, сопровождающееся интенсивным выделением газа. Аналогичные закономерности наблюдались для изученных нами МХМ. Так, согласно данным ТА, первая стадия (дегидратация) термолиза $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{bpy})]$ протекает в два этапа. Первый этап происходит при температуре $86-113^\circ\text{C}$ с эндотермическим пиком 1 на кривой ДСК, а второй - при температурах $134-140^\circ\text{C}$ (эндотермический пик 2) и заканчивается при 180°C (эндотермический пик 3). В целом, предполагаемая потеря веса на трех стадиях первого этапа, связанных с удалением координированной воды, составляет 9.1%, что согласуется с данными ТГА для этого температурного диапазона 9.3%. Вторая стадия характеризуется плавлением и полимеризацией комплекса (эндотермический пик 4) в интервале температур $248-257^\circ\text{C}$, происходящими без значительного изменения массы образца. Третья стадия включает быстрые последовательные процессы полимеризации и декарбоксилирования. На кривой ДСК процесс отражается в виде эндотермического пика 5 в интервале температур $260-274^\circ\text{C}$, в котором происходит значительное выделение газа. Дальнейшее нагревание в СГА приводит к интенсивной потере массы с максимумом при 380°C .

$[\text{Co}(\text{Acr})(\text{phen})]$ является термически стабильным до температуры 82°C ; адсорбированная и координированная вода выделяется в интервале температур $82-193^\circ\text{C}$, что соответствует эндотермическим пикам 1, 2 и 3 на кривой ДСК. Потеря веса составляет от 5% до 100°C (адсорбированная вода) до 8.63% в диапазоне температур от 100 до 193°C (координированная вода). В интервале температур $254-255^\circ\text{C}$ образец плавится и полимеризуется

(эндотермический пик 4), а вес образца остается стабильным. Интенсивное выделение газа наблюдается только при нагревании до 283-291°C, что связано с потерей 12% (декарбоксилирование) и параллельными продолжающимися процессами полимеризации и термического разложения (эндотермические пики 5 и 6 на кривой ДСК). Общая потеря массы МХМ на основе акрилата кобальта составила 80%, что связано с частичным выделением аддуктов акриловой кислоты с *bru* и *phen*.

При нагревании $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{phen})]$ в промежутке температур 79-140°C происходит выделение жидкого конденсата на холодных стенках сосуда - десольватация и разрушение кристаллов до синего порошка. На кривой ДСК фиксируется эндопик с началом эффекта 227.89°C и окончанием 273°C, что совпадает с началом активной фазы декарбоксилирования и последующего процесса полимеризации (Рисунок 10).

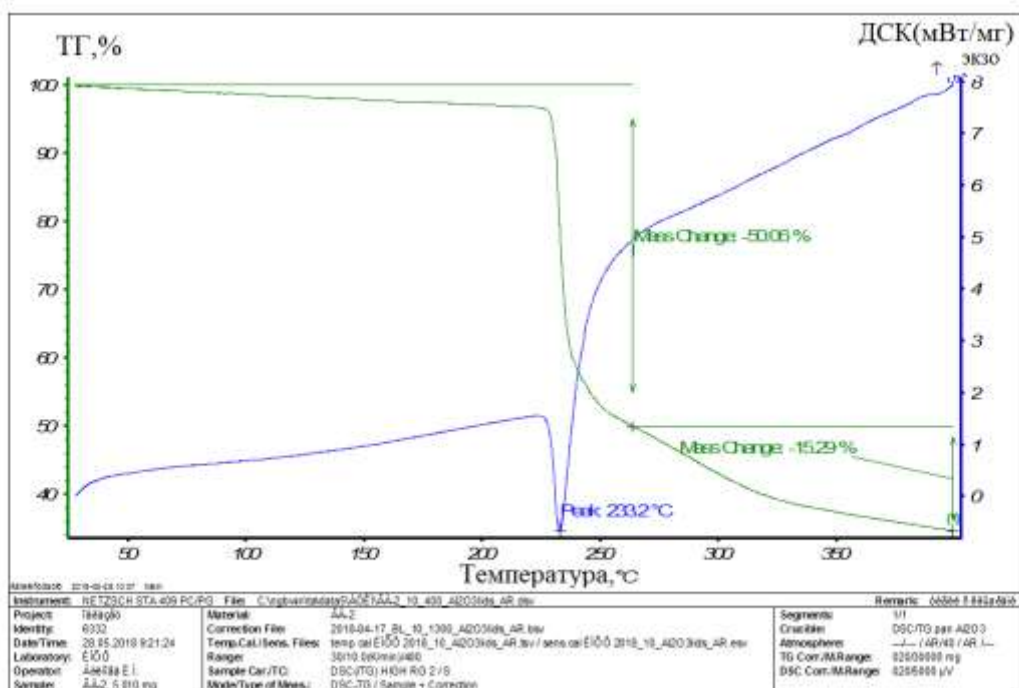


Рисунок 10 – Термограмма комплекса $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{phen})]$

При нагревании образца $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{try})]$ в области температур 56-85°C происходит выделение адсорбированного растворителя, а затем в промежутке температур от 112.41°C до 145.77°C протекает удаление координационно связанного растворителя, что отражено на графике ДСК ТГА (Рисунок 11) и

характеризуется потерей массы исходного вещества 7%. Второй этап термических преобразований происходит в области температур 229.84-238.58°C, связанный с активным декарбоксилированием комплекса и полимеризацией продуктов термического преобразования. Он характеризуется очень быстрым течением и потерей массы в указанном диапазоне температур в 42%. Дальнейший нагрев приводит к монотонному уменьшению массы. Остаток вещества при температуре 400°C составляет 34.31%.

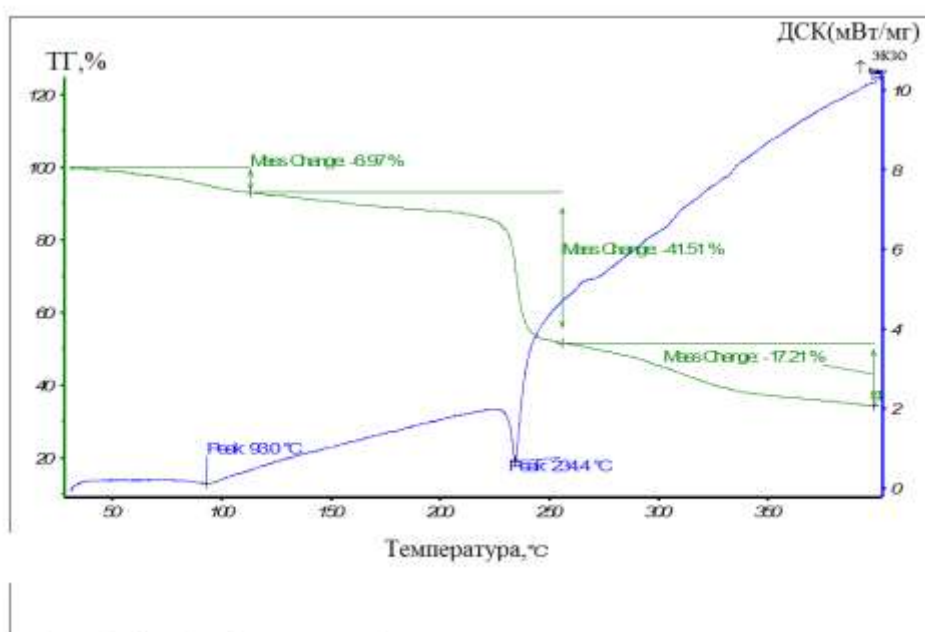


Рисунок 11 – Термограмма комплекса [Cu(cinn)(tpy)]

При нагревании [Ni(cinn)(bpy)] в границах температур от 60 до 90°C происходит потеря 8.5% массы исходного образца, что соответствует элиминированию одной молекулы этанола (8.3%), сопровождаемое эндоэффектом с максимумом 82°C. В дальнейшем в температурном промежутке от 100 до 155°C масса образца практически не изменяется, а от 157°C до 273°C происходит интенсивная потеря массы, составляющая 36.5% от массы исходного образца на фоне практически неизменной кривой ДСК. Можно предположить, что в данном температурном промежутке одновременно протекают процессы декарбоксилирования (вносящие основной вклад в эндоэффект) и полимеризации (вносящие существенный

вклад в экзоэффект). В пределах температур от 300 до 400°C также наблюдается значительная потеря массы до 36% на фоне экзоэффекта, что позволяет судить о происходящих деструктивных изменениях в органической матрице (Рисунок 12).

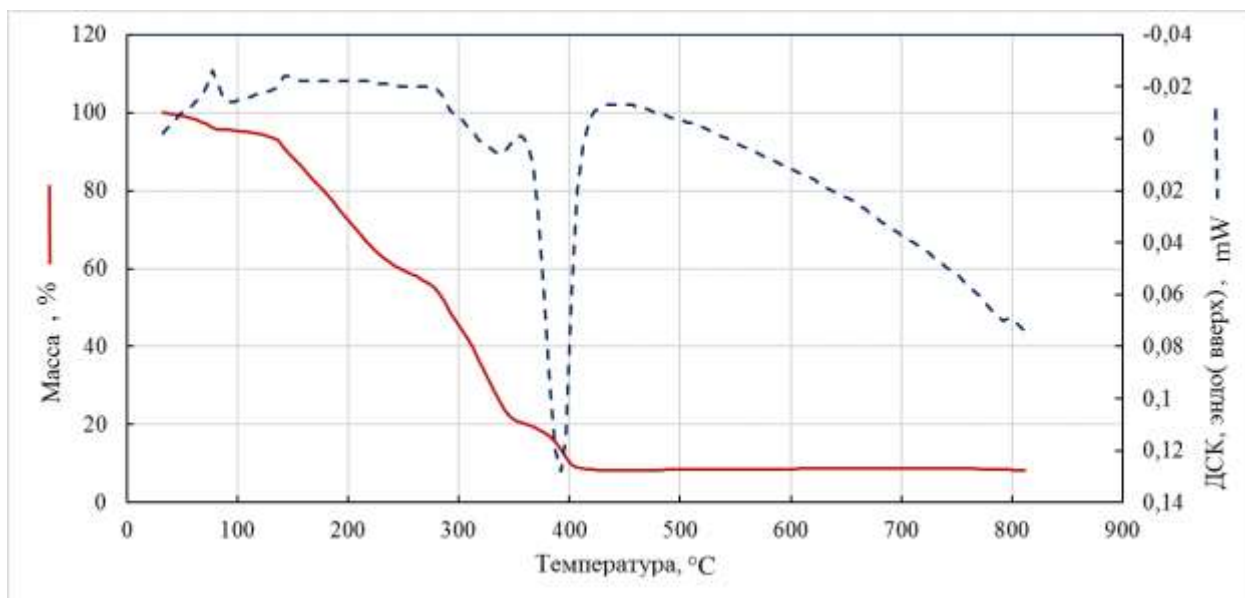


Рисунок 12 – Кривая ДСК и термограмма комплекса [Ni(cinn)(bpy)]

При нагревании [Ni(cinn)(phen)] в промежутке температур 87-114°C и от 121 до 150°C наблюдаются незначительные эндоэффекты, связанные с десольватацией. Потеря массы, согласно термограмме, составляет порядка 8%, что согласуется с потерей этанола, составляющего 7.7% от массы исходного вещества.

При последующем нагревании на кривой ДСК фиксируется экзопик с началом эффекта 276.8°C и окончанием 290.42°C, что совпадает с началом активной фазы декарбоксилирования и последующего процесса полимеризации (Рисунок 13). Потеря массы в данном температурном промежутке составляет 25.89%, приходящаяся на углекислый газ и частично отщепляющийся аддукт лиганда с остатком карбоновой кислоты. В дальнейшем тепловых эффектов не наблюдается вплоть до 500°C, масса убывает монотонно до 58% от массы исходного образца.

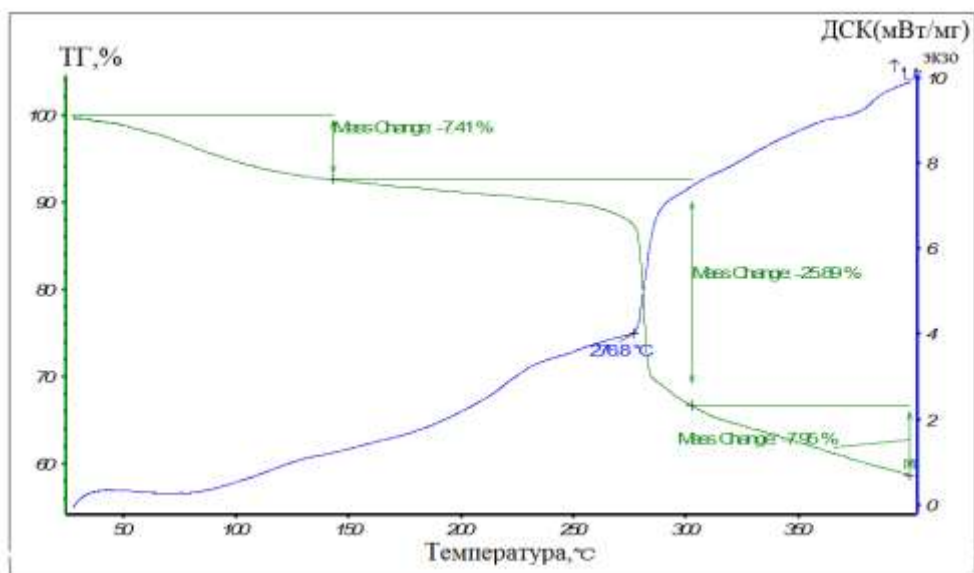


Рисунок 13 – ДСК и термограмма образца комплекса [Ni(cinn)(phen)]

В случае [Cu(Mal)(bpy)] в области температур от 66.93 до 69.65 и от 72.84 до 78.38°C проходят два процесса стеклования, связанных с разрушением сольватной оболочки и фактическим образованием пересыщенного раствора. В области температур 221.43°C наблюдается начало эндоэффекта, что совпадает с температурой начала интенсивного газовыделения (декарбонирования), проходя пик при 223.4°C и оканчиваясь при 226.77°C, при этом вещество достигает степени конверсии на 84%, а в дальнейшем параллельно с процессом декарбонирования происходит полимеризация, оттягивая правую границу эндоэффекта к 270.93°C.

В случае [Ni(Mal)(bpy)] в области температур от 51 до 77°C происходит уменьшение массы образца на 8%, что связано с частичной потерей адсорбированного растворителя и на кривой ДСК в этой же области определяется эндопик-1 (Рисунок 14а). В области температур от 120 до 218°C на кривой ДСК визуализируется эндопик-2, соответствующий потере 13% массы на термограмме, что указывает на полную потерю образцом сольватной оболочки и удовлетворительно согласуется с предполагаемым содержанием координационно и адсорбционно связанного растворителя (в сумме потеря массы в точке 218°C соответствует 21% и содержание спирта в сольватной

форме данного вещества также составляет 21%). В промежутке от 220 до 260°C вещество является термически относительно стабильным, не отмечается существенной потери массы и не выявляются тепловые эффекты. При достижении температуры 262°C происходит быстрая и значительная потеря массы, связанная с газовой выделением, полимеризацией и частичной деструкцией вещества с отщеплением аддукта малеиновой кислоты и бру в виде темно-желтого жидкого продукта. Процесс сопровождается значительным эндоэффектом от 262°C до 335°C, пик процесса соответствует температуре 320°C. Потеря массы в этой точке составляет 82% от массы исходного образца. Конечная масса продукта термоллиза при экспозиции образца в течение 1 часа при температуре 350°C составляет 18% от массы исходного вещества.

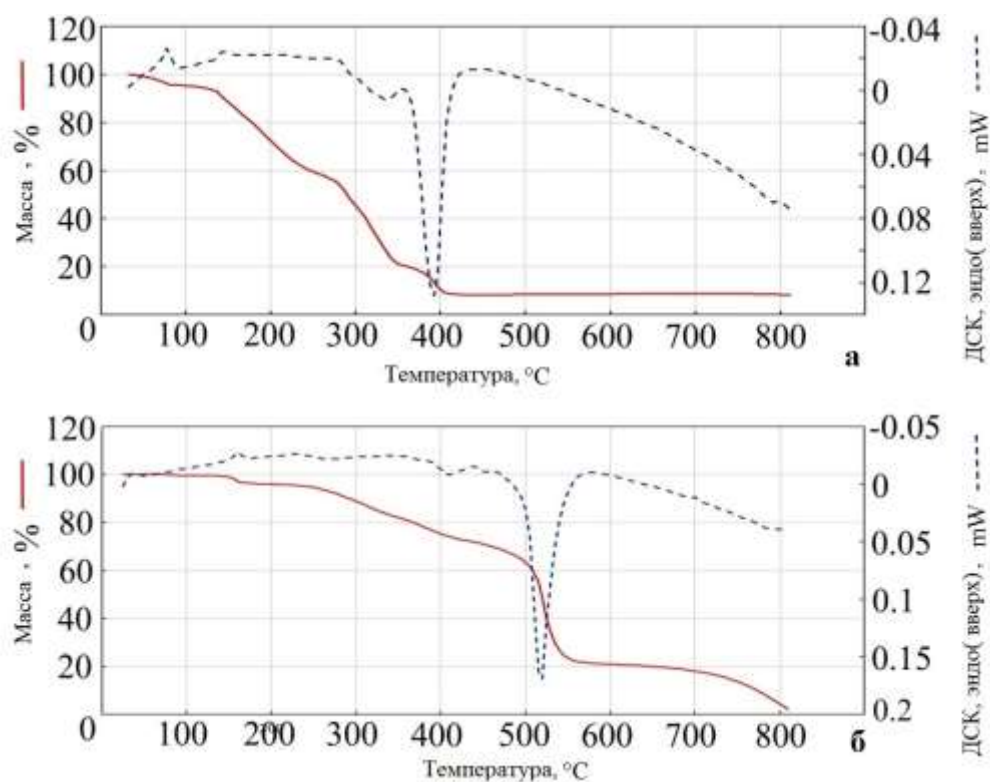


Рисунок 14 – Термограммы комплексных соединений: а – $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})]$, б – $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{phen})]$

Для комплекса $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{phen})]$ в промежутке температур от 88 до 170°C происходит монотонное уменьшение массы образца, связанное с процессами

десорбции растворителя, в среде которого было получено вещество, и разрушения сольватной оболочки, соответствующее потере 12% массы. На кривой ДСК (Рисунок 14б) в этой области визуализируется незначительный эндоэффект, соответствующий десольватации. В промежутке от 200 до 460°C происходит постепенное снижение массы образца, связанное с деструктивными процессами органических веществ. Одновременно происходит полимеризация фрагментов органических соединений, на что указывает небольшой экзопик в области 450-460°C, потеря массы на этом этапе составляет 53%. При 480°C начинаются процессы, связанные с деполимеризацией (значительный эндопик на кривой ДСК) и минерализацией органической части исходного соединения.

Как показано ранее для акрилата кобальта(II) [34], дегидратация металлосодержащих мономеров вызывает неэквивалентность связей М-О. Это верно для изученных нами МХМ и приводит к образованию радикала $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^*$, который инициирует рост цепи и получение полимеров с линейной или трехмерной структурой сетки (Рисунок 15).

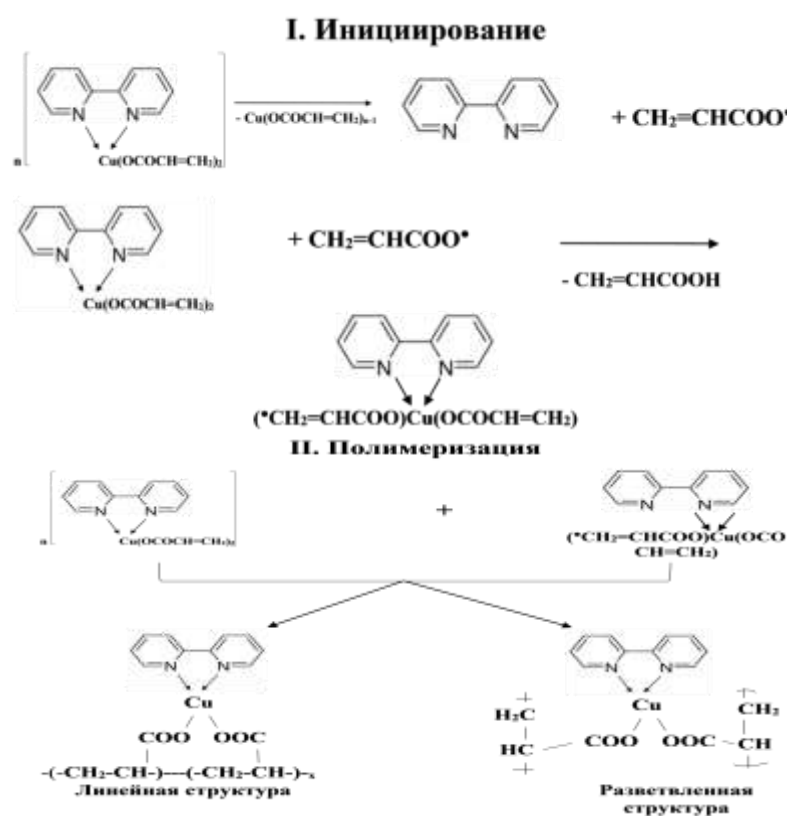


Рисунок 15 – Схема второй стадии сопряженного термолиза МХМ

Реакция полимеризации инициируется в соответствии с механизмом Бородина-Хундикера: первоначальное незначительное декарбоксилирование приводит к образованию радикалов, что, в свою очередь, вызывает процесс полимеризации. Скорость выделения газа подчиняется уравнению $W = d\eta/dt$ и монотонно уменьшается с ростом степени конверсии, определяемой по уравнению:

$$\eta = \Delta\alpha_{\Sigma, t} / \Delta\alpha_{\Sigma, f}, \quad (6)$$

где $\Delta\alpha_{\Sigma, t} = \alpha_{\Sigma, t} - \alpha_{\Sigma, 0}$, $\Delta\alpha_{\Sigma, f} = \alpha_{\Sigma, f} - \alpha_{\Sigma, 0}$, $\alpha_{\Sigma, f}$, $\alpha_{\Sigma, t}$ и $\alpha_{\Sigma, 0}$, являются конечным, текущим и начальным количеством молей газообразных продуктов, высвобождаемых на моль исходного образца при стандартной температуре, соответственно.

Зависимость степени конверсии синтезированных МХМ от температуры носит характерный S-образный характер (Рисунок 16).

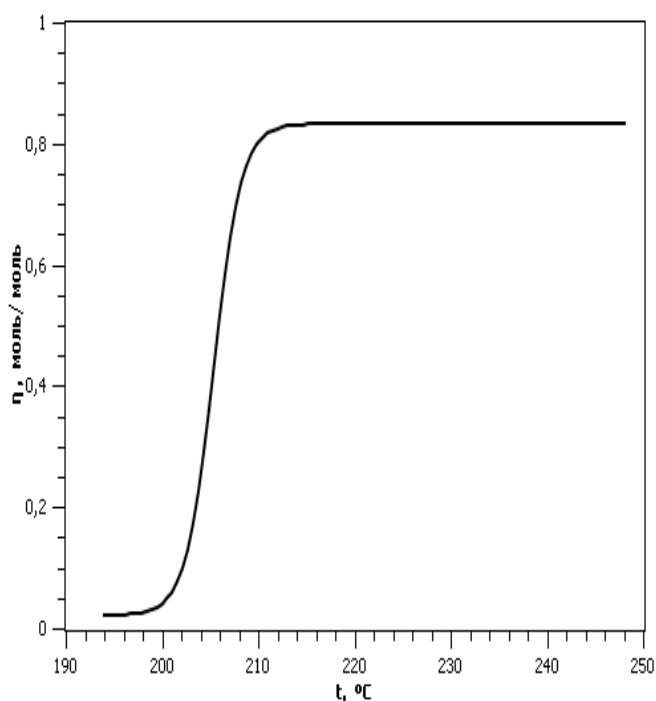


Рисунок 16 – Зависимость степени конверсии комплекса $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ от температуры

Кинетика выделения газа $\eta(\tau)$ в общем случае (до $\eta \leq 0,95$) удовлетворительно аппроксимируется уравнением для двух параллельных реакций:

$$\eta(\tau) = \eta_{1f} [1 - \exp(-k_1\tau)] + (1 - \eta_{1f}) [1 - \exp(-k_2\tau)], \quad (7)$$

где $\tau = t - t_0$, t_0 – время прогрева образца, а $\eta_{1f} = \eta(\tau)$ при $k_2t \rightarrow 0$, $k_1t \rightarrow \infty$, k_1 , k_2 – эффективные константы скорости реакции. Зависимость декарбоксилирования в изотермических условиях при температуре максимального газовыделения в коротком временном промежутке показана на Рисунке 17 а.

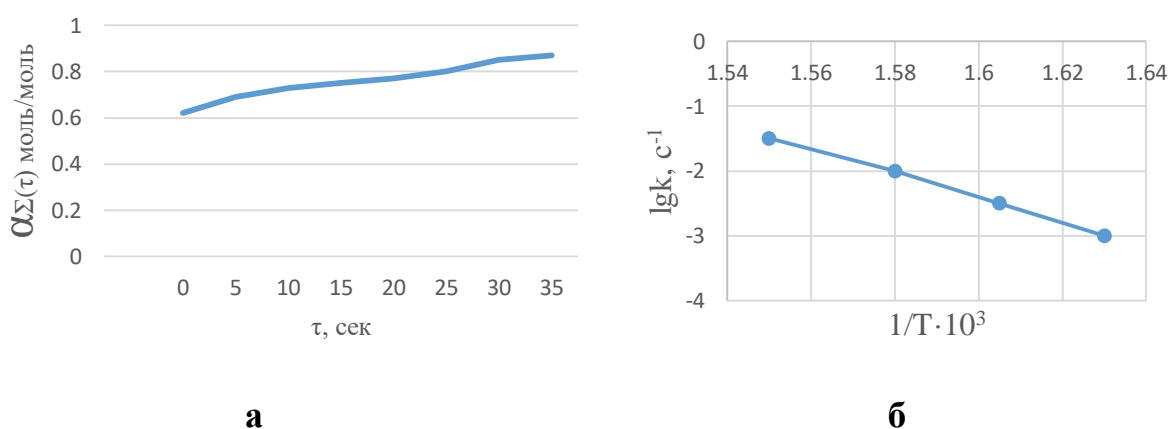


Рисунок 17 – Кинетика газовыделения при 265°C (а), зависимость константы скорости реакции газообразования от температуры (б) при термолизе [Co(Acr)(bpy)]

Параметры k_1 , k_2 , η_{1f} , $\Delta\alpha_{\Sigma, f}$ зависят от температуры термолиза ($T_{\text{терм}}$):

$$\eta(\tau) = \eta_{1f}[1 - \exp(-k_1\tau)] + (1 - \eta_{1f})[1 - \exp(-k_2\tau)] \quad (8)$$

$$k_{\text{eff}} = k_{0, \text{eff}} \exp[-E_{a, \text{eff}}/(RT_{\text{терм}})] \quad (9)$$

где A и $k_{0, \text{eff}}$ - предэкспоненциальные факторы, $E_{a, \text{eff}}$ - эффективная энергия активации.

Начальная скорость выделения газа $W_{\tau=0} = W_0$ равна:

$$W_0 = \eta_{1f}k_1 + (1 - \eta_{1f})k_2 \quad (10)$$

Когда $k_2 \approx 0$, $\eta_{1f} \rightarrow 1$

$$\eta(\tau) \approx 1 - \exp(-k_1\tau) \quad (11)$$

$$W_0 \approx k_1 \quad (12)$$

Уравнения (11) и (12) удовлетворительно описывают кинетику выделения газа синтезированных МХМ. Зависимости $\lg k$ от обратной температуры представляют собой прямую линию (Рисунок 17 б) и позволяют рассчитать $E_{\text{эфф}}$ реакции сопряженного термоллиза (Таблица 6).

Таблица 6 – Значения $E_{\text{акт}}$ сопряженного термоллиза синтезированных МХМ

МХМ	Энергия активации $E_{\text{акт}}$, кДж/моль
[Co(Acr)(bpy)]	867.1
[Cu(cinn)(bpy)]	447.6
[Cu(cinn)(phen)]	838.6
[Cu(cinn)(tpy)]	377.2
[Ni(cinn)(bpy)]	103.4
[Ni(cinn)(phen)]	248.2

2.3 Фронтальная полимеризация металлохелатных мономеров

Изучение термических превращений МХМ позволило нам определить температурные режимы ФП, которая протекает при атмосферном давлении и термическом иницировании в отсутствие каких-либо химических активаторов и катализаторов. Для выполнения ФП таблетку МХМ можно использовать различными способами: поместить ее в вакуумную ампулу или в стеклянный реактор, обеспечивающий теплообмен, а также свободно повесить на кронштейн. Тем не менее, исследования показали, что конструкция таблеток МХМ не оказывает существенного влияния на кинетические закономерности ФП. Все кинетические данные были получены из серии экспериментов на воздухе.

В условиях распространения стационарного фронта реакции ФП происходит в небольшом интервале температур, характерном для каждого отдельного МХМ. Иницирование ФП осуществлялось путем введения кратковременного (~ 15 с) теплового возмущения («воспламенения») на дне таблетки МХМ. В этом случае происходит изменение цвета МХМ, а также возникновение и рост зоны плавления, связанные с фазовыми переходами

первого рода. Для измерения скорости ФП использовалась термопара, размещенная вдоль образца, или регистрировалось время изменения положения цвета фронта реакции роста.

Процесс ФП $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{phen})]$ характеризуется рядом особенностей (Рисунок 18а): на первой стадии конверсии наблюдается выделение адсорбированного и координационно связанного растворителя с сохранением высоты столба вещества и в то же время цвет меняется с зеленого на коричневый без видимых признаков изменения структуры вещества (десольватация) (Рисунок 18б).

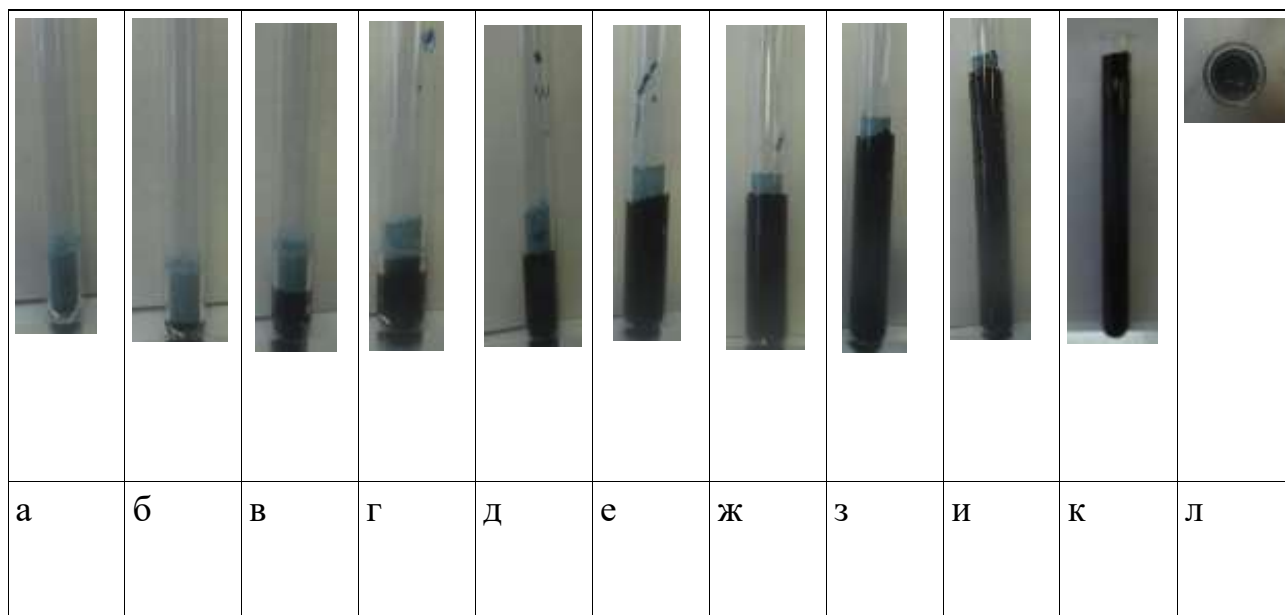


Рисунок 18 – Динамика подъема фронта вещества комплекса

$[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{phen})]$ при 290°C , фотографии сделаны через каждые 15 секунд

На втором этапе наблюдается образование полимерной пленки на дне сосуда и его стенках в непосредственной близости от дна сосуда с образованием характерной «шейки» - термически неизменного исходного вещества, утратившего частично свой пристеночный слой (Рисунок 19).

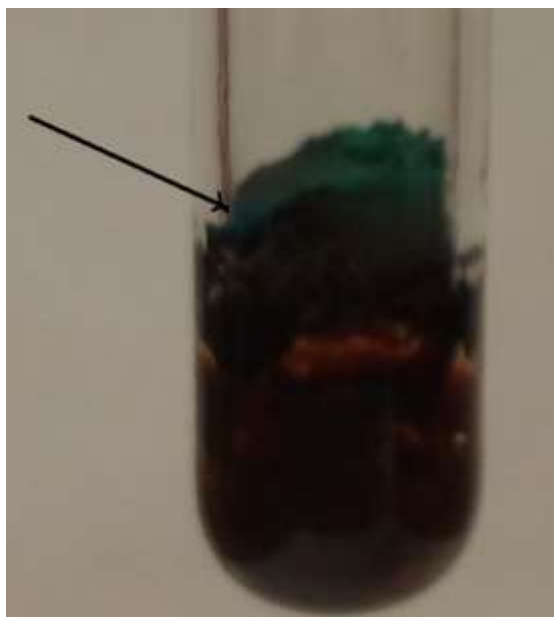


Рисунок 19 – Формирование полимерной пленки на дне сосуда и его стенках

Причина этого явления заключается в том, что теплоемкость стекла выше теплоемкости вещества, а процесс полимеризации затрагивает не только нижний, но и пристенный слой, выталкивая вещество вверх за счет роста полимерного фронта и выделения газов при декарбоксилировании (Рисунок 18в).

Достигнув максимума, процесс останавливается на определенном уровне (Рисунок 18к) и осуществляется в виде хорошо видимой колонны, расширенной газообразными продуктами распада полимера с плотной верхней частью (Рисунок 18л).

Характерной особенностью этого МХМ является появление в интервале температур 310-315°C жидкого продукта разложения, который удовлетворительно растворяет продукт термического разложения.

Аналогичные закономерности обнаружены и для других циннаматных МХМ. Так, на Рисунках 20 и 21 в динамике показаны процессы термического превращения $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ при 230°C и $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{tpy})]$ при 250°C. Эти вещества претерпевают те же стадии, что и комплекс $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{bpy})]$.

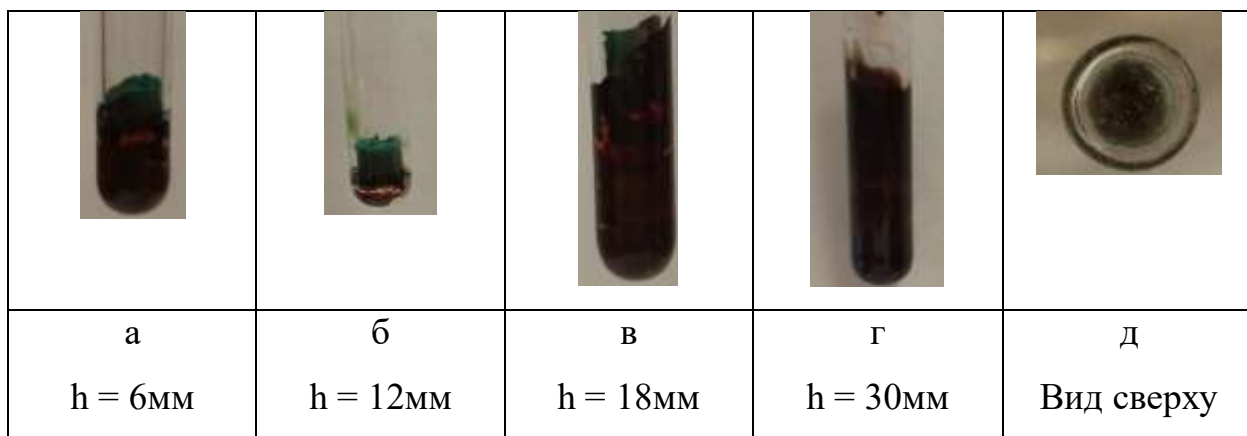


Рисунок 20 – Динамика подъема фронта вещества при 230°C, фотографии сделаны через каждые 15 секунд

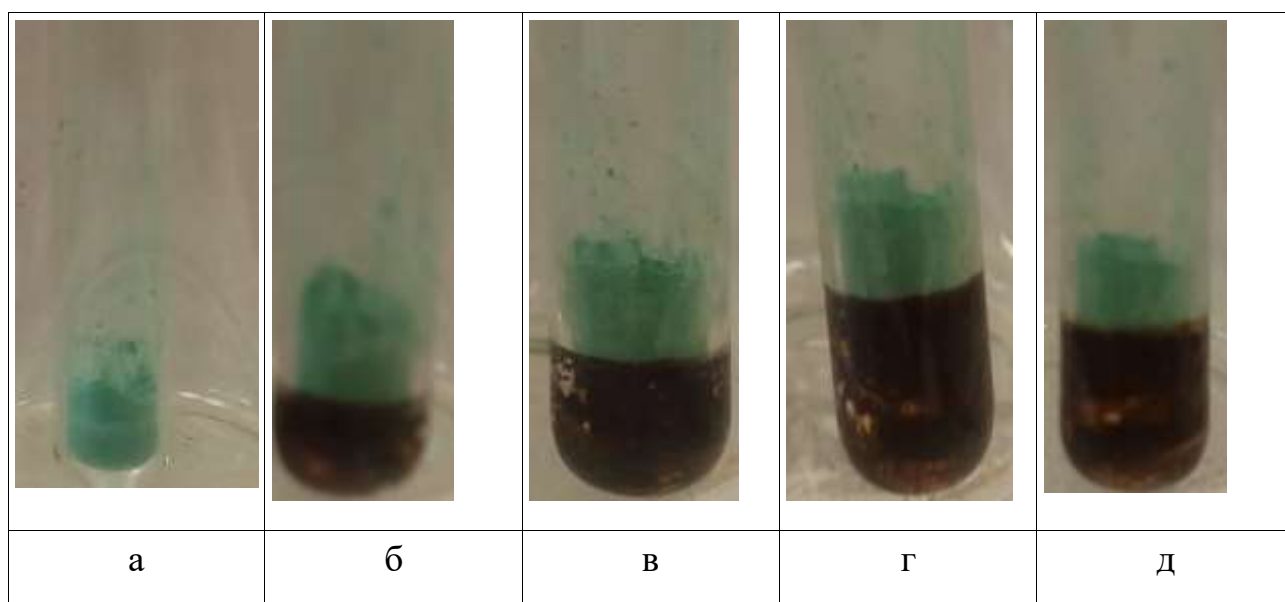


Рисунок 21 – Динамика термического превращения комплекса $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{trpy})]$ при 250°C

Были найдены оптимальные температурные условия для процессов ФП исследуемых МХМ (Таблица 7). Ниже указанного температурного интервала фронт полимера медленно формируется и из-за потерь тепла (рассеяния тепла) движение фронта не происходит. Выше указанных температур реакция протекала быстро и сопровождалась значительной деградацией веществ, в результате чего невозможно было визуально установить четкую границу фронта и проследить временной интервал.

Таблица 7 – Оптимальные условия ФП металлохелатных мономеров

МХМ	Оптимальная температура, °С	Высота подъема фронта вещества, мм ³ /моль
[Cu(cinn)(bpy)]	180-250	37313
[Cu(cinn)(phen)]	230-310	44585
[Cu(cinn)(tpy)]	210-280	39195

Кинетические кривые имеют две зоны, соответствующие стационарному и нестационарному режиму полимеризации. В зависимости от начальной температуры ($T_{исх}$) значения скорости ФР ($w_{фр}$) в установившихся условиях могут быть выше или ниже, чем стационарная скорость распространения фронта реакции (рисунок 22).

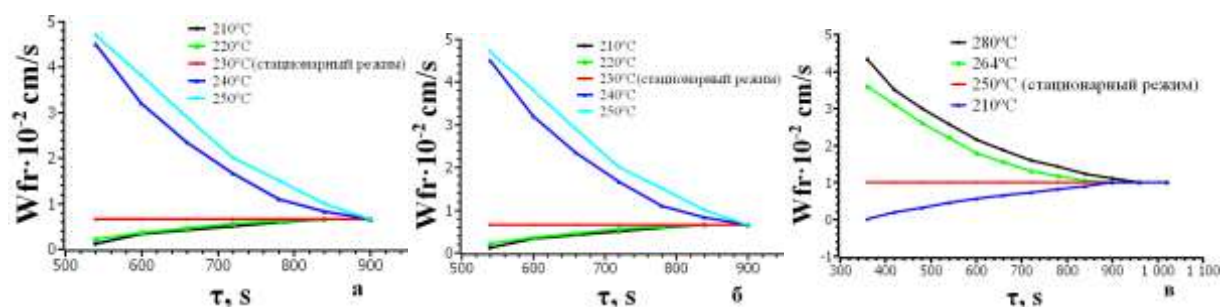


Рисунок 22 – Зависимость скорости распространения фронта полимеризации от начальной температуры: [Cu(cinn)(bpy)] (а), [Cu(cinn)(phen)] (б), [Cu(cinn)(tpy)] (в)

Скорость распространения существенно зависит от теплофизических характеристик рассматриваемой реакционной системы. Так, уменьшение диаметра и плотности образца приводит к уменьшению w , что объясняется значительным отводом тепла и снижением теплоты полимеризации (Рисунок 23).

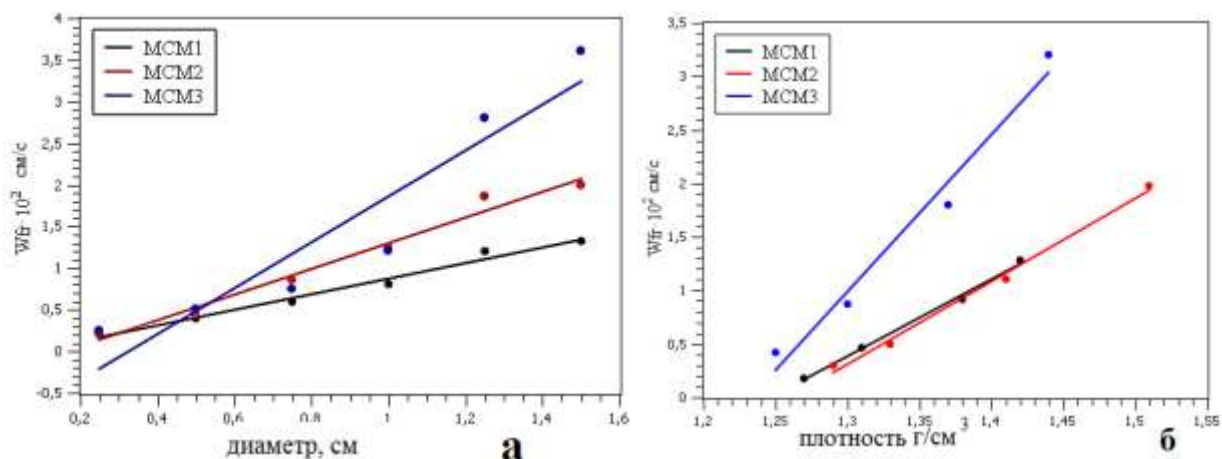


Рисунок 23 – Зависимость скорости ФП от диаметра столба вещества в ампуле (а), зависимость скорости ФП от плотности столба вещества в ампуле (б)

В настоящей работе, в отличие от ранее проведенных исследований ФП металлосодержащих мономеров, удалось получить конечные продукты полимеризации (металлополимеры) путем тонкой настройки условий проведения реакции и изучить их методом ГПХ (Рисунок 24).

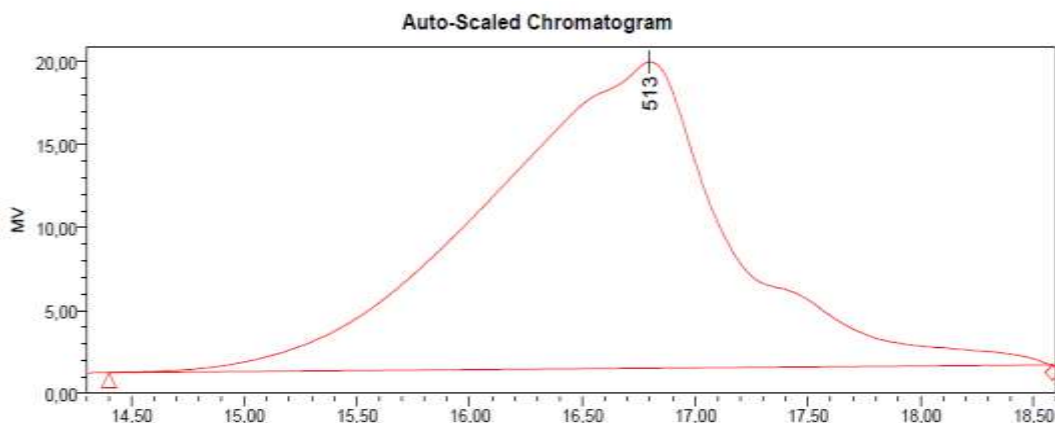


Рисунок 24 – Зависимость скорости проникновения в гель, верхняя точка - молекулярная масса в максимуме проникновения (самые маленькие молекулы)

Растворимость металлополимеров в ТГФ свидетельствует об их линейной, а не сшитой структуре. Согласно данным ГПХ, они имеют небольшую молекулярную массу (порядка 150000 г/моль), что соответствует степени полимеризации 235 (Таблица 8). Будучи одним из видов термической полимеризации, ФП также протекает по свободнорадикальному механизму.

Таблица 8 – Результаты данных ГПХ продукта ФП комплекса [Cu(cinn)trpy] при 25°C, время выдержки – 20 минут. Полученный образец растворим в спирте и ТГФ.

M_n	M_w	MP	M_z	M_{z+1}	Полидисперсность
508	870	513	145600	2327	1,71

2.4 Состав и строение твердофазных продуктов термоллиза

Продукты, полученные термоллизом МХМ, были исследованы методом РФА, который позволил получить данные об их фазовом составе. Сильные и резкие дифракционные пики на Рисунке 25 показывают, что полученный продукт является хорошо кристаллическим. Рентгенограммы порошков продуктов термоллиза [Co(Acr)(bpy)] и [Co(Acr)(phen)] при 300°C в инертной атмосфере имеют одинаковый профиль и позволяют нам утверждать, что кобальтовые НЧ входят в матрицу аморфного полимера, давая четкие дифракционные пики, расположенные в области 2Θ 44.216 и 51.522°, а также дополнительные пики в области $2\Theta = 41.7$ и 75.77°, что совпадает с данными ICDD 15-806.

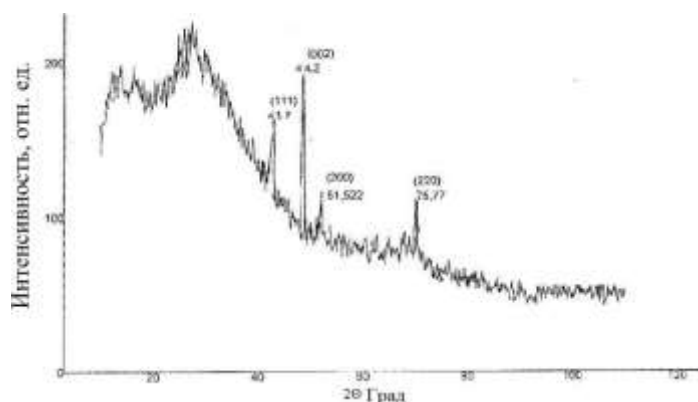


Рисунок 25 – Порошковая рентгенограмма нанопорошка, полученного в результате термоллиза [Co(Acr)(bpy)] в инертной атмосфере

Размер кристаллитов наноматериалов (D, нм) определялся по уравнению Дебая-Шеррера (13) [169]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (13)$$

где K - это константа (около 0.9); λ - используемая длина волны рентгеновского излучения в дифракции рентгеновских лучей (1.5418 Å); θ - угол дифракции Брэгга; β - ширина пика на половине высоты.

Межплоскостные расстояния между атомами определяли по формуле Вульфа-Брегга (14):

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta}, \quad (14)$$

где d - межплоскостное расстояние между атомами, нм.

Результаты расчета приведены в Таблице 9.

Таблица 9 – Размер нанокристаллитов кобальта, полученных при термолизе [Co(Acr)(bpy)]

Номер пика	2 θ , град	β , град	D, нм
1	41.7	0.45	26
2	44.2	0.36	36
3	51.5	0.4	31
4	75.7	0.38	38

Продукты, полученные в конце термолиза МХМ, представляют собой блестящие порошки черного цвета, что объясняется присутствием аморфного углерода [170]. Элементный состав полученных продуктов показан в Таблице 10.

Таблица 10 – Элементный состав продуктов термолиза

МХМ	C, %	H, %	N, %	Co, %
[Co(Acr)(bpy)]	44.49	3.12	4.07	27.39
[Co(Acr)(phen)]	70.24	4.03	3.08	22.65

Полученные полимеры могут дополнительно подвергаться термической полимеризации с образованием сетки, содержащей сопряженные двойные связи и полипиридиновые фрагменты. Следует отметить, что характерные полосы поглощения в ИК-спектрах для двух продуктов мало отличаются. На основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа, а также с учетом литературных данных [171] была предложена следующая структура для полисопряженных звеньев цепи в продуктах термолиза МХМ (Рисунок 26):

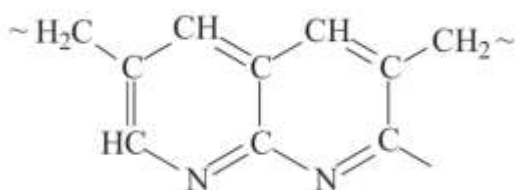


Рисунок 26 – Идеализированная структура полисопряженной цепи

Таким образом, термолиз МХМ приводит к образованию металлополимерных нанокомпозитов со структурой ядро-оболочка, которые содержат металлические НЧ, равномерно распределенные в стабилизирующей азот-допированной полимерной матрице (Рисунок 27).

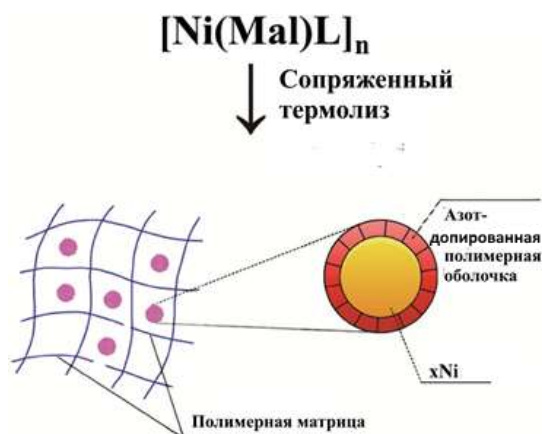


Рисунок 27 – Схема формирования НЧ со структурой ядро-оболочка

РФА также использовался, чтобы понять идентичность и фазовую чистоту продуктов, полученных термолизом $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{bpy})]$ при температурах 400 и 500°C, а $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{phen})]$ при температурах 500 и 600°C в воздухе. Как

следует из полученных результатов, все пики отражения могут быть легко проиндексированы в кристаллическую кубическую фазу Co_3O_4 (Fd3m) с постоянной решетки $a = 8.065 \text{ \AA}$, которая соответствует стандартному значению $a = 8.065 \text{ \AA}$ (карта JCPDS № 74-1656). Других пиков для примесей обнаружено не было. Из рентгенограмм видно, что для пленок с температурой термолиза 400 и 500°C характерны слабые пики с низкой степенью кристаллизации. Данные РФА позволяют рассчитать размер кристаллитов, который увеличивается с увеличением температуры термолиза. Это явление объясняется тем, что НЧ оксида кобальта содержат большое количество свободных связей, которые возникают из-за дефектов на поверхности кристалла. Из-за этих недостатков, когда температура термолиза увеличивается, частицы слипаются и образуют крупные зерна Co_3O_4 . Кроме того, следует отметить, что при повышении температуры термолиза дефектность структуры Co_3O_4 уменьшается. Результаты расчета размера кристаллитов и межплоскостного расстояния между атомами представлены в Таблице 11.

Таблица 11 – Анализ характеристик оксида кобальта Co_3O_4 , синтезированного из $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{phen})]$ и $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{bpy})]$ в воздухе

МХМ	Температура, °C	Время, мин	2θ	d, нм	$D_{\text{ср}}$, нм
[Co(Acr)(bpy)]	400	40	36.8	0.244	8.3
	500	40	36.92	0.243	18
		80	37	0.243	19.1
[Co(Acr)(phen)]	500	40	37	0.243	6.65
		80	36.92	0.243	10.5
	600	40	36.76	0.244	16.1
		80	36.84	0.244	19.6

Наблюдаемые изменения структурных характеристик и дисперсности синтезируемого оксида обусловлены природой лиганда исходных

комплексных соединений, температурой термоллиза и временем термического разложения соединений.

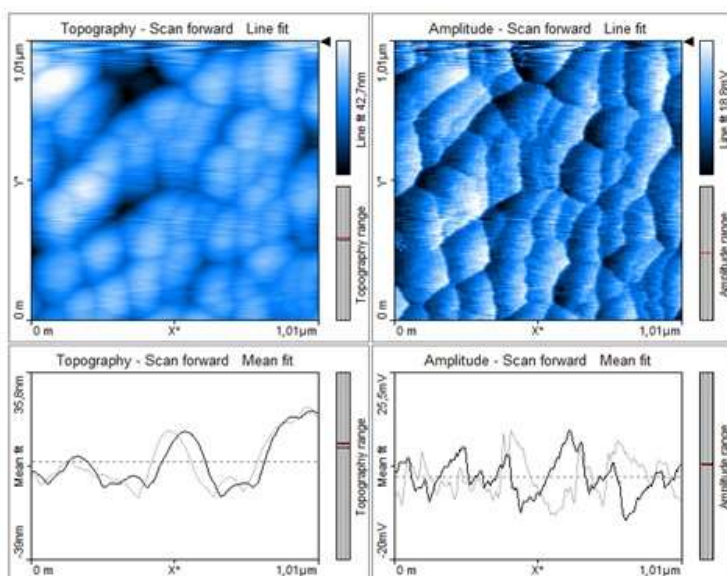
Анализируя рентгенограммы исследуемых образцов, мы обнаружили, что существует однозначная зависимость между размером кристаллитов и продолжительностью термоллиза прекурсоров.

Как следует из полученных результатов, средний размер кристаллитов оксида Co_3O_4 , синтезированного из $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{phen})]$, с увеличением температуры от 500 до 600°C растет в среднем от 8.6 до 19.6 нм, соответственно, а синтезированного из $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{bpy})]$ увеличивается в среднем от 8.3 до 18.6 нм.

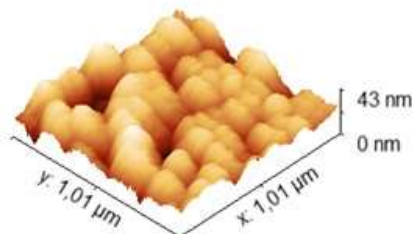
Учитывая, что используемые для получения оксида Co_3O_4 прекурсоры отличаются только составом лигандов, можно сделать вывод, что введение bpy в акрилат кобальта в отличие от phen приводит к понижению температуры термоллиза и размера кристаллитов полученного порошка оксида Co_3O_4 .

Следует отметить, что шероховатость играет важную роль в определении трибологического поведения поверхностей из-за дефектов поверхности и крупных кристаллических агломератов в композите покрытия [172, 173].

Топография поверхности НЧ оксида кобальта, а также пленки, образуемой на поверхности тигля во время отжига $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{bpy})]$ изучали с помощью метода АСМ. На Рисунке 28 представлено двухмерное и трехмерное изображение топографии поверхности металлической пленки. Из Рисунка 28 видно, что пленка состоит из зерен, имеющих почти сферическую форму. Согласно статистической обработке изображений в программе Gwyddion, было установлено, что среднеквадратичная шероховатость (S_a) пленки равна 4.823 нм, максимальная высота пика (S_p) составляет 17.52 нм, максимальная высота (S_z) равна 43.09 нм.



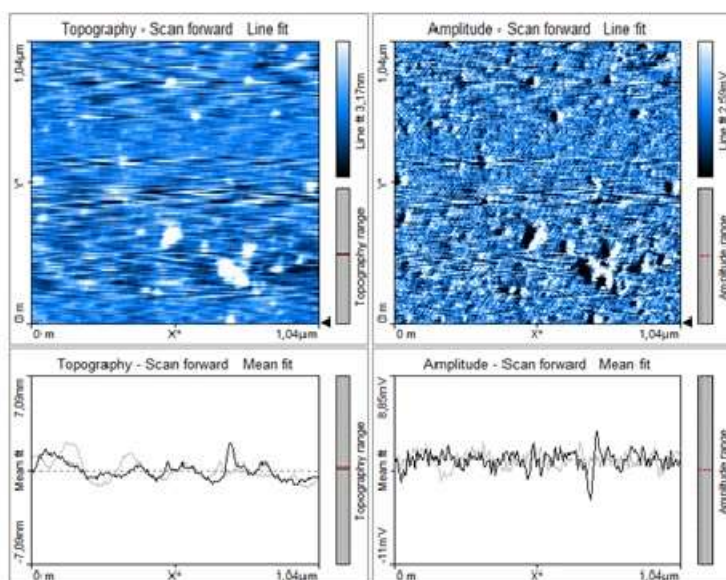
а



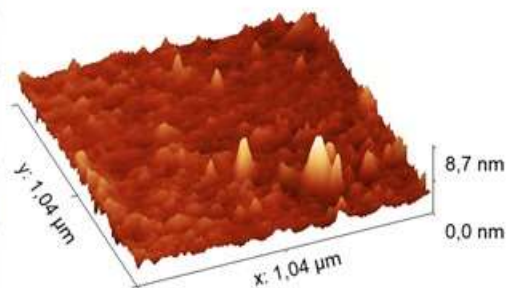
б

Рисунок 28 – Топография поверхности пленки, образуемой на тигле после отжига $[\text{Co}(\text{Acac})(\text{bpy})]$: а – двумерное изображение, б – трехмерное изображение

Двухмерные и трехмерные топографии поверхностей НЧ оксида кобальта, полученных из $[\text{Co}(\text{Acac})(\text{phen})]$ и $[\text{Co}(\text{Acac})(\text{bpy})]$, представлены на Рисунках 29 и 30, соответственно.



а



б

Рисунок 29 – Двухмерное (а) и трехмерное (б) изображение топографии поверхности оксида кобальта, полученного из $[\text{Co}(\text{Acac})(\text{bpy})]$

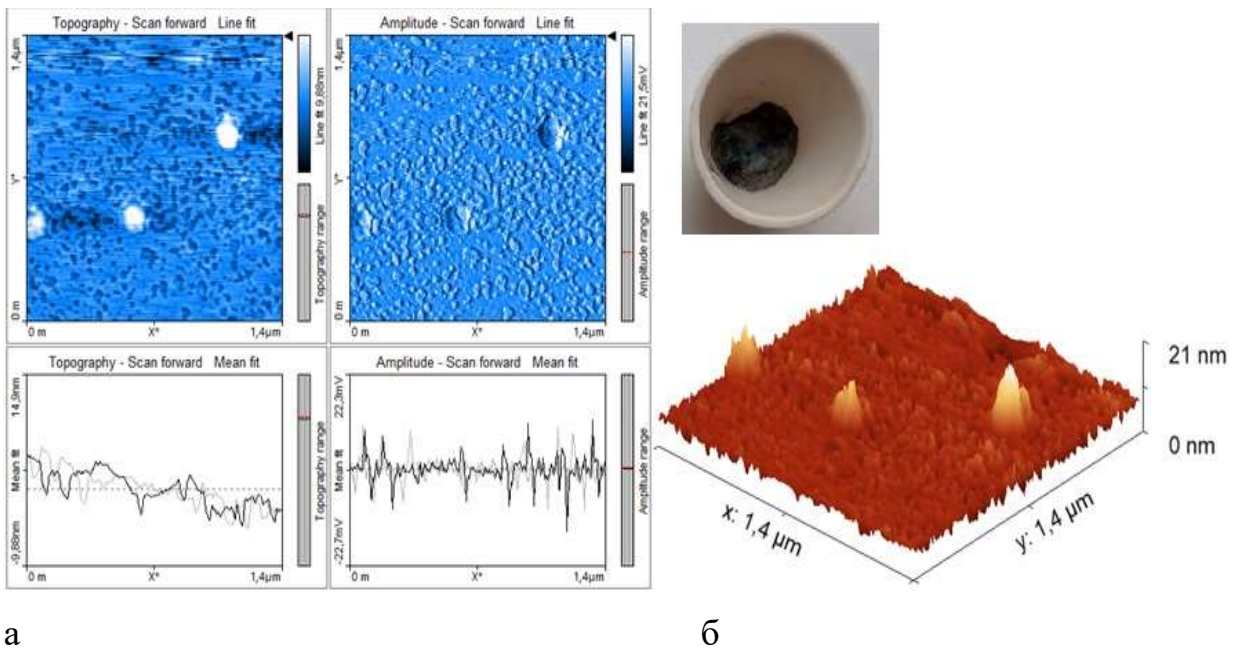


Рисунок 30 – Топография поверхности оксида кобальта, полученного из [Co(Асг)(phen)]: а) – двухмерное изображение; б) - трехмерное изображение

Из Рисунка 29 видно, что форма зерен близка к пирамидальной. По данным статистической обработки изображений в программе Gwyddion выявлено, что максимальная высота пика поверхности S_p равна 14.6 нм; максимальная высота S_z составляет 21.35 нм. Из рисунка 30 видно, что зерна представляют собой конусообразной формы частицы. По данным статистической обработки изображений в программе Gwyddion получено, что максимальная высота пика поверхности S_p равна 5.43 нм; максимальная высота S_z составляет 8.106 нм.

По результатам АСМ обнаружено, что форма и размеры НЧ оксида Co_3O_4 зависят от условий термоллиза и от выбора прекурсоров, из которых синтезируется продукт. При синтезе НЧ оксида Co_3O_4 из [Co(Асг)(bpy)] образуются частицы с меньшим размером зерен. Это связано со строением прекурсора и его температурой разложения. Разложение [Co(Асг)(bpy)] происходит при более низкой температуре и занимает меньше времени для образования металлооксидных форм кобальта, в отличие от продукта,

синтезированного из $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{phen})]$, частицы которого спекаются и увеличиваются в размере.

Анализ морфологии продуктов термоллиза проводили методом СЭМ. На Рисунках 31 и 32 показаны снимки продукта разложения $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{bpy})]$ и $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{phen})]$, соответственно.

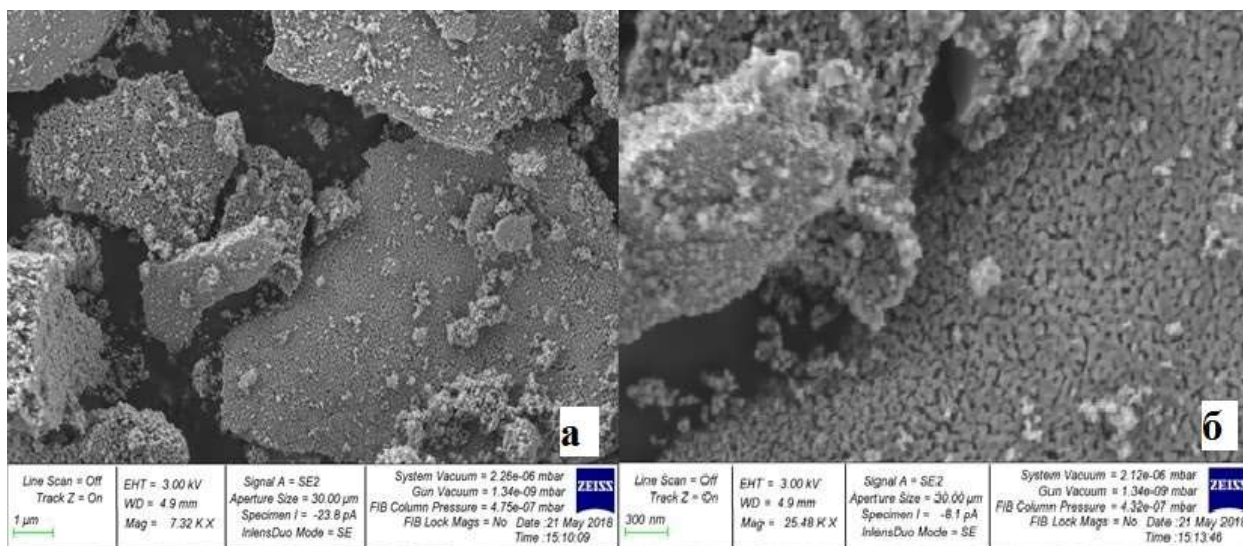


Рисунок 31 – Снимки электронной микроскопии продукта термоллиза $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{bpy})]$ при разном увеличении: а – в 7320 раз; б – в 25480 раз

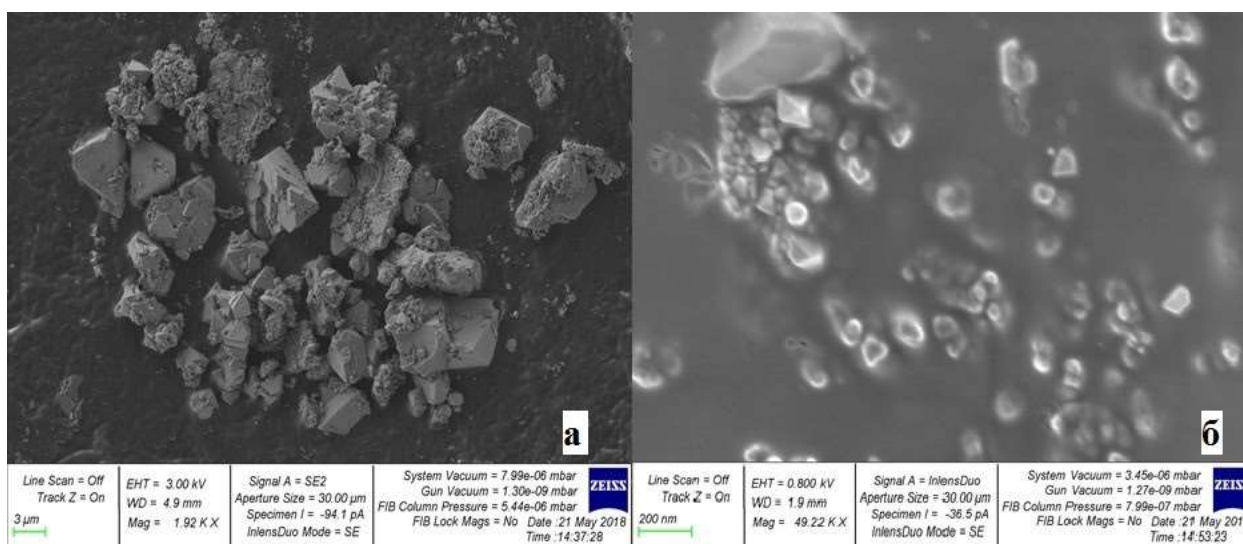


Рисунок 32 – Снимки электронной микроскопии продукта термоллиза $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{phen})]$ при разном увеличении: а – в 1920 раз; б – в 49220 раз

Оказалось, что термолиз прекурсоров дает продукты с различной морфологией, наблюдаемой на фотографиях СЭМ. В частности, из Рисунка 32 видно, что частицы представляют собой пластинчатые агломераты с размерами в несколько десятков микрометров, которые в свою очередь состоят из более мелких зерен, имеющих размер менее 100 нм и представляют собой сетчатую структуру.

Химический состав и чистота синтезированных наноструктур была исследована с помощью ЭДА. В качестве примера ЭДА спектр продукта термолиза [Co(Асг)(phen)] показан на Рисунке 33. Видно, что в спектре ЭДА наблюдаются элементы Co и O. Кроме того, сигналы N не были обнаружены в спектре ЭДА, показывая, что продукт является чистым и свободным от каких-либо поверхностно-активных веществ или примесей.

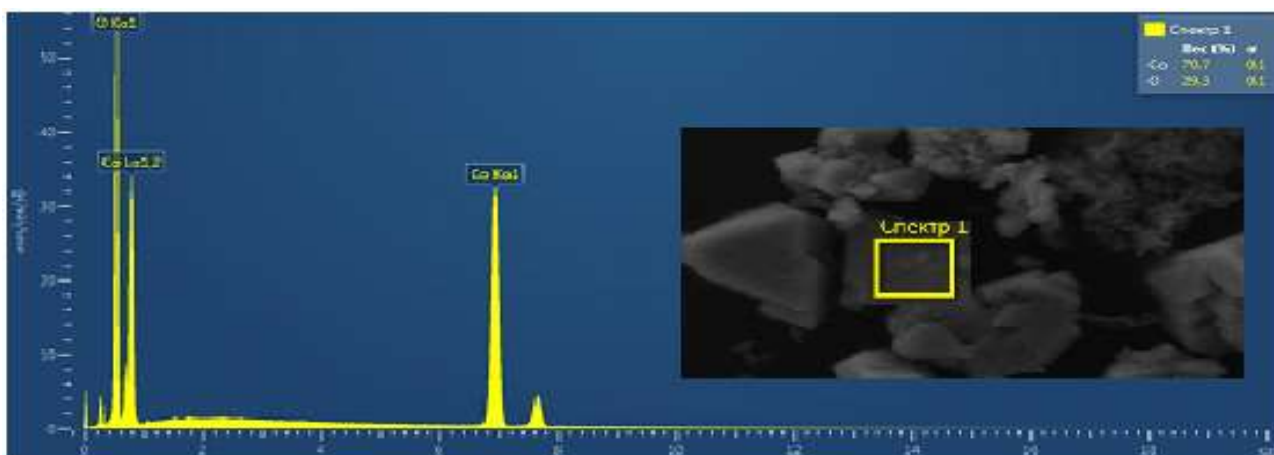


Рисунок 33 – Спектр ЭДА продукта термолиза [Co(Асг)(phen)], показывающий атомный состав (химический анализ) в точках поверхности, обозначенных на микрофотографии

Таким образом, из результатов ЭДА следует, что исследуемое соединение состоит из кобальта и кислорода. Основным компонентом при термолизе Co-содержащих МХМ является оксид Co_3O_4 .

Продукты термолиза МХМ на основе цинната меди при температуре 300°C в инертной атмосфере в течении 1 часа также были исследованы

методом РФА. Например, РФА продуктов термоллиза $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ показывает наличие яркого пика в области $2\Theta = 43.25^\circ$ и менее выраженного, но характерного для меди второго пика в области $2\Theta = 50.35^\circ$ (Рисунок 34). Расчет размерности кристаллита по формуле Шеррера свидетельствует о частицах меди размером 38.4 нм, погруженных в аморфную полимерную матрицу. В то же время для продукта термоллиза $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{phen})]$ расчет по формуле Шерера дает значения размера кристаллитов меди 46.5 нм.

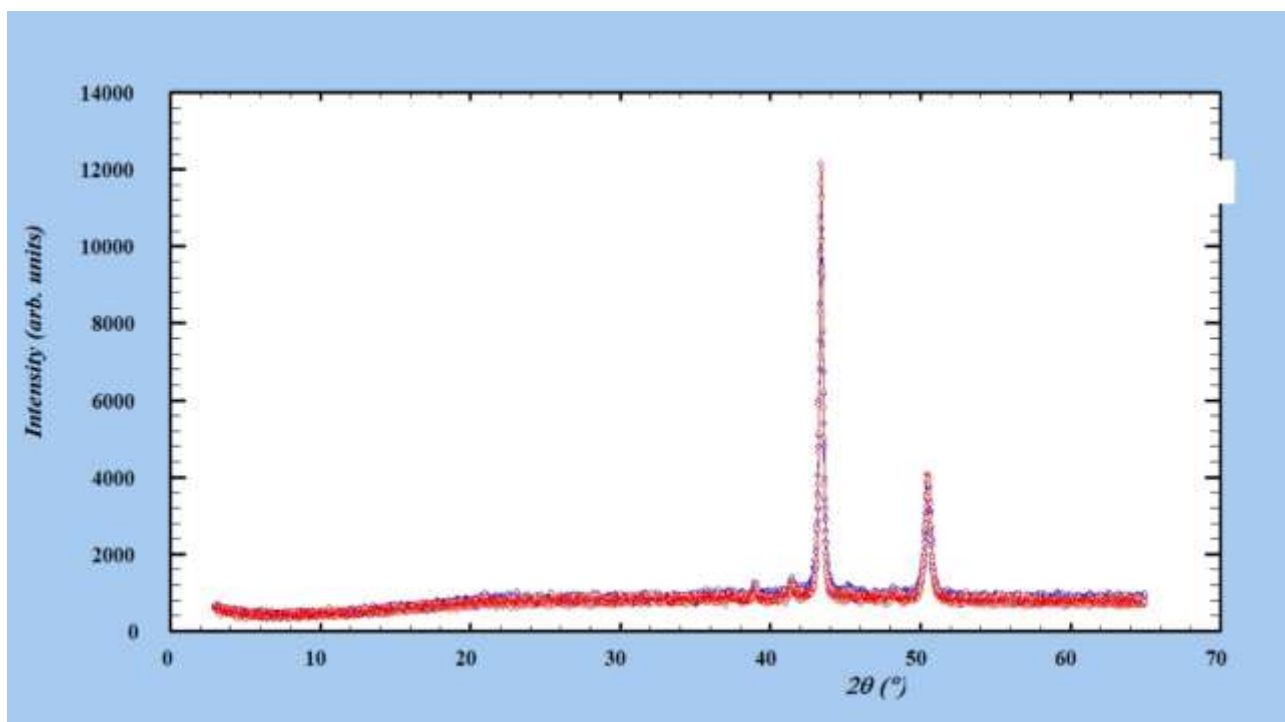


Рисунок 34 – Рентгенограмма порошка продукта термоллиза комплекса $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{bpy})]$

Рентгенограммы порошков продуктов термоллиза МХМ на основе циннамата никеля при 300°C в инертной атмосфере позволяют отнести дифракционные пики к металлическому никелю, заключенному в полимерную матрицу (область аморфного вещества на дифрактограмме). Размер кристаллитов никеля, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 10.98 и 11.29 нм для продуктов термоллиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ и $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$, соответственно.

Продукты, полученные термоллизом $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ на воздухе при 450°C течение 60, 50 и 30 мин, исследовали методом РФА (Рисунок 35). Порошковые рентгенограммы позволяют индексировать дифракционные пики на дифрактограмме как кубическую фазу NiO. Три характерных пика для гранецентрированной кубической решетки оксида никеля отмечены индексами (111), (200) и (220) при 37.250 , 43.340 , 62.750° (данные ICDD 00-004-0835). Изучение дифракционных картин продуктов термоллиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ при разных временах термоллиза показало, что качественный и количественный состав продуктов практически не зависит от времени термоллиза. При сравнении дифракционных картин можно проследить увеличение интенсивности и уменьшение ширины пиков, что указывает на протекающий процесс кристаллизации продукта термоллиза. Средние размеры кристаллитов варьируются в небольших пределах, что может быть связано с процессом образования пористой структуры при вскипании координационного соединения при термоллизе.

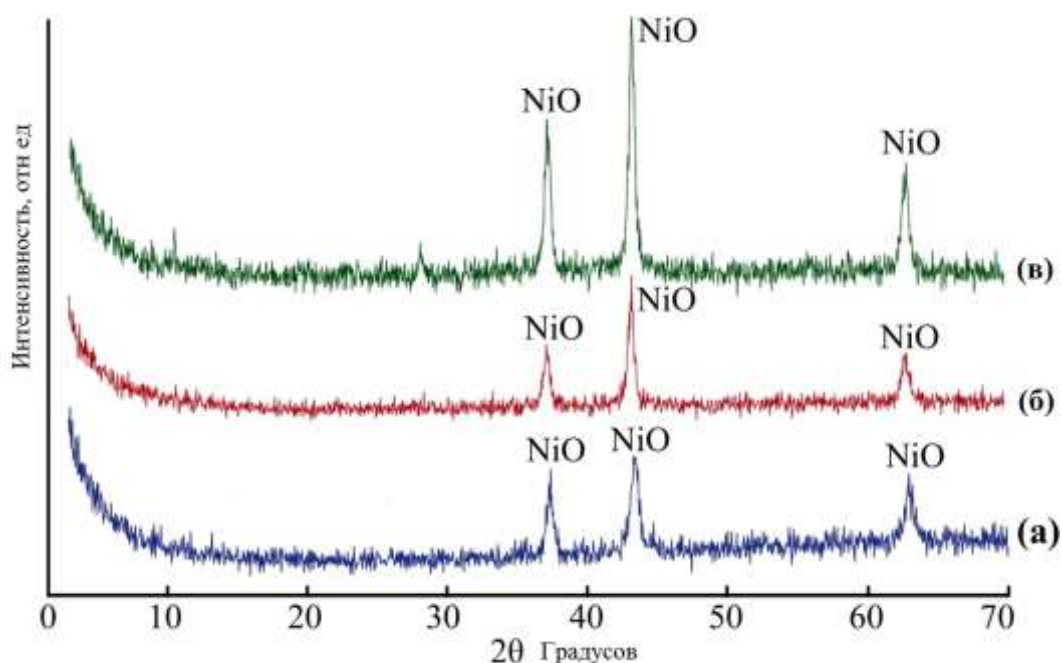


Рисунок 35 – Рентгенограмма нанопорошка оксида металла, полученного в результате термоллиза соединения $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ в течение: а – 30 минут, б – 50 минут, в – 60 минут

Сравнительный анализ результатов проведен для продуктов термоллиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ и $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$, полученных на воздухе при 450°C в течение 60 мин. Интенсивность дифракционных пиков продуктов термоллиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ значительно выше, чем интенсивность дифракционных пиков продуктов термоллиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$ (Рисунок 36), однако ширина пиков показывает обратную тенденцию. Средний размер кристаллитов продуктов термоллиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ в среднем на 10 нм меньше, чем у продуктов термоллиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$. Учитывая, что МХМ, используемые для получения NiO, отличаются только составом хелатирующих N-гетероциклов, можно сделать вывод, что природа лиганда влияет на структуру и размер получаемого продукта. Следовательно, введение bpy в координационные соединения, в отличие от phen, в качестве лиганда приводит к уменьшению времени термоллиза и размера кристаллитов. Кроме того, в обоих случаях прослеживается зависимость размеров кристаллитов от времени термоллиза исследуемых соединений.

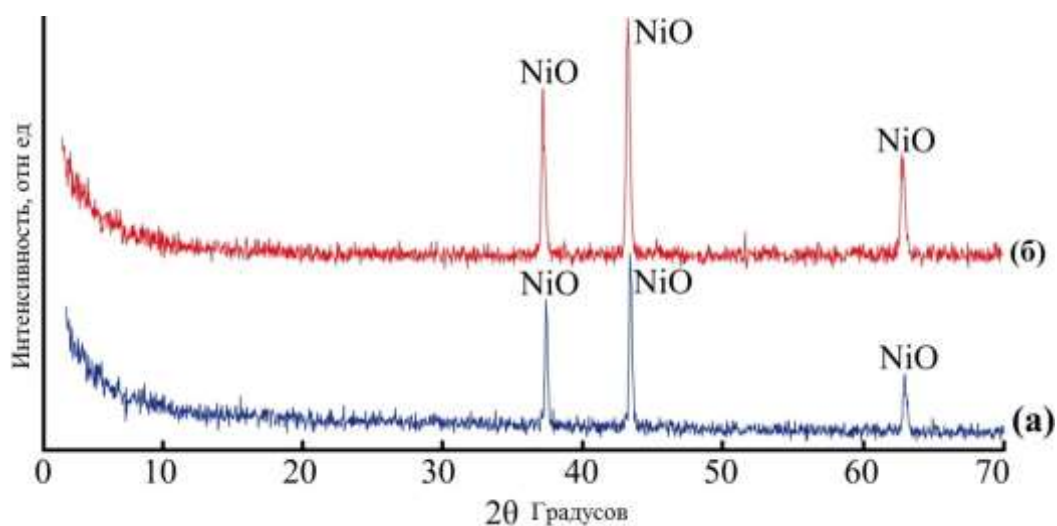


Рисунок 36 – Рентгенограмма нанопорошка оксида металла, полученного в результате термоллиза соединения $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$ в течение: а – 60 минут, б – 80 минут

Топография поверхности наночастиц оксида никеля, полученных термоллизом $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ и $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$, была изучена с помощью АСМ. На Рисунке 37 показаны 2-D и 3-D изображения топографии поверхности продуктов термоллиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ и $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$ соответственно. Можно видеть, что продукт термоллиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ состоит из НЧ неправильной формы длиной от 200 до 400 нм. Высота частиц колеблется от 11 до 20 нм (Рисунок 37а). На АСМ-изображении продукта термоллиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$ (Рисунок 37б) различимы отдельные частицы порошка. Следует отметить, что распределение частиц по размерам является неоднородным: составляющие его частицы имеют длину от 300 до 550 нм. Можно предположить, что синтезированный порошок состоит из агрегированных НЧ, при этом распределение по высоте для всех частиц примерно одинаково и составляет до 20 нм.

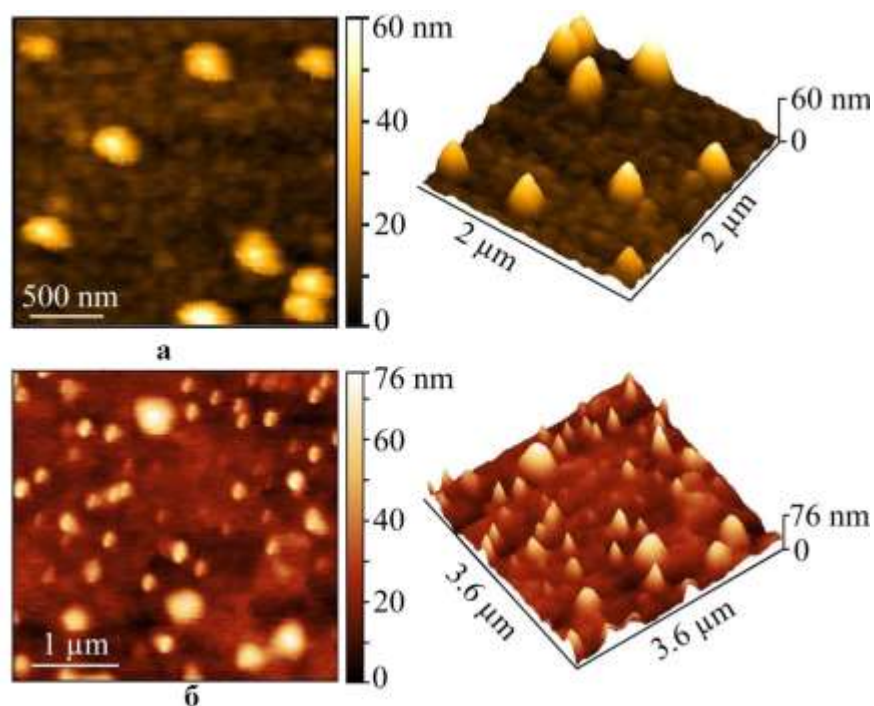


Рисунок 37 – 2D и 3D-визуализация нанопорошков оксида никеля, полученных в результате термоллиза соединений: а – $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$, б – $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$

Морфология нанопорошков NiO была исследована с помощью СЭМ (Рисунок 38). Оказалось, что термолиз МХМ при 450°C приводит к образованию слоистого продукта, наблюдаемого на фотографиях СЭМ. Химический состав и чистота синтезированных наноструктур были исследованы с помощью ЭДА. Можно видеть, что элементы Ni и O наблюдаются в спектрах ЭДА, продукт является чистым и не содержит никаких поверхностно-активных веществ или примесей. Таким образом, из результатов ЭДА следует, что основным компонентом термолиза Ni-содержащих МХМ при 450°C является NiO.

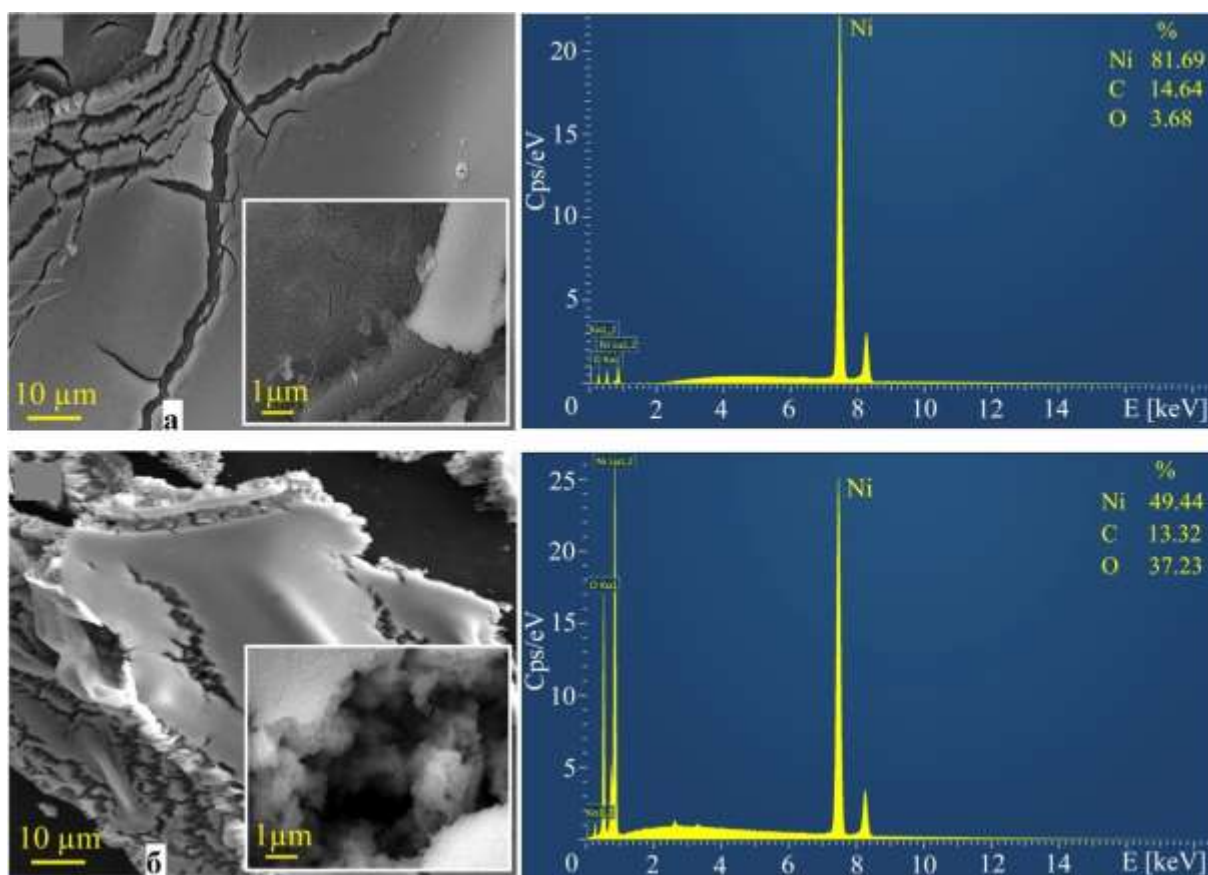


Рисунок 38 – СЭМ и ЭДА анализ нанопорошка оксида никеля, полученного в результате термолиза соединений: а – [Ni(cinn)(bpy)], б – [Ni(cinn)(phen)]

Продукты термолиза МХМ на основе циннаматов металлов в СГА при 300°C в течение 1 ч представляют собой блестящие порошки черного цвета,

что объясняется наличием аморфного углерода. Элементный состав полученных продуктов приведен в Таблице 12.

Таблица 12 – Элементный состав продуктов термолиза

МХМ	С, %	Н, %	Н, %	М, %
[Cu(cinn)(bpy)]	29.56	1.21	4.18	37.8
[Cu(cinn)(phen)]	24.32	1.25	3.01	59.3
[Cu(cinn)(tpy)]	29.66	1.28	4.16	62.34
[Ni(cinn)(bpy)]	69.55	4.21	11.16	13.01
[Ni(cinn)(phen)]	71.75	3.81	12.23	12.23

Рентгенограммы порошков продуктов термолиза [Ni(Mal)(bpy)] при 300°C в инертной атмосфере (Рисунок 39) позволяют индексировать дифракционные пики на дифрактограмме как кубическую фазу NiO, заключенного в полимерную матрицу (область аморфного вещества на дифрактограмме). Три характерных пика для гранецентрированной кубической решетки оксида никеля отмечены индексами (111), (200) и (220) при 37.25, 43.34, 62.75° (данные ICDD 00-004-0835). При идентификации дифрактограммы было обнаружено, что продуктом термолиза является оксид никеля с небольшой примесью чистого никеля с $2\Theta = 44.45$ и 51.75° .

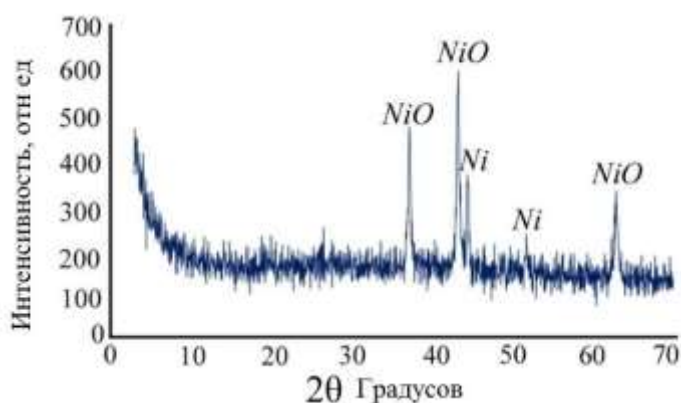
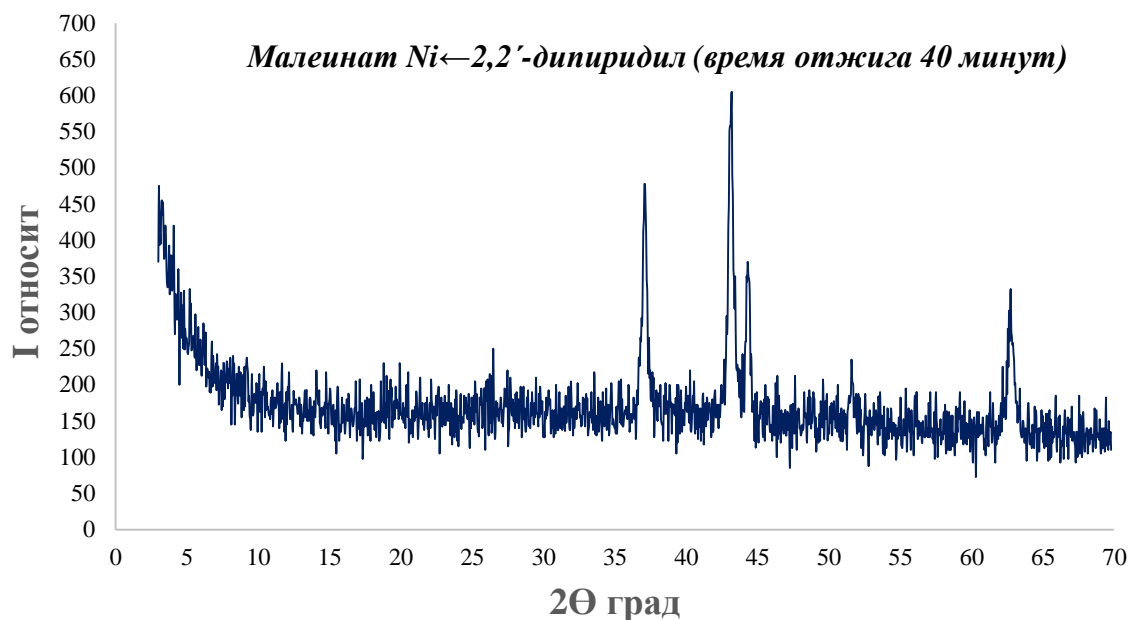
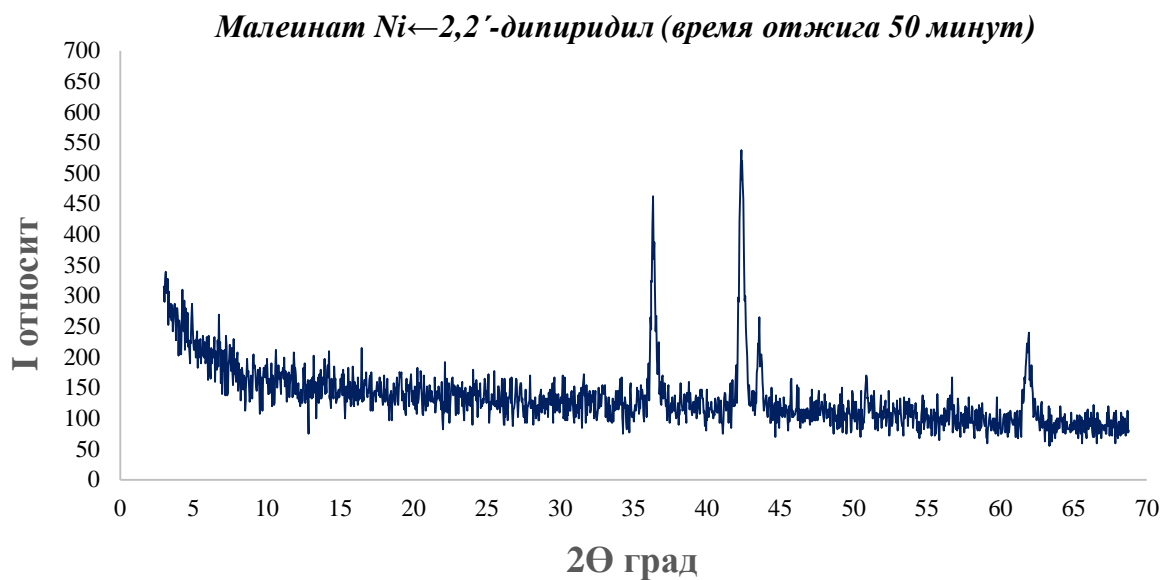


Рисунок 39 – Дифрактограмма продукта термолиза [Ni(Mal)(bpy)] в СГА

Изучение дифракционных картин продуктов термоллиза $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})]$ при разных временах термоллиза (10-50 мин) показало, что качественный и количественный состав продуктов практически не зависит от времени термоллиза (Рисунок 40).



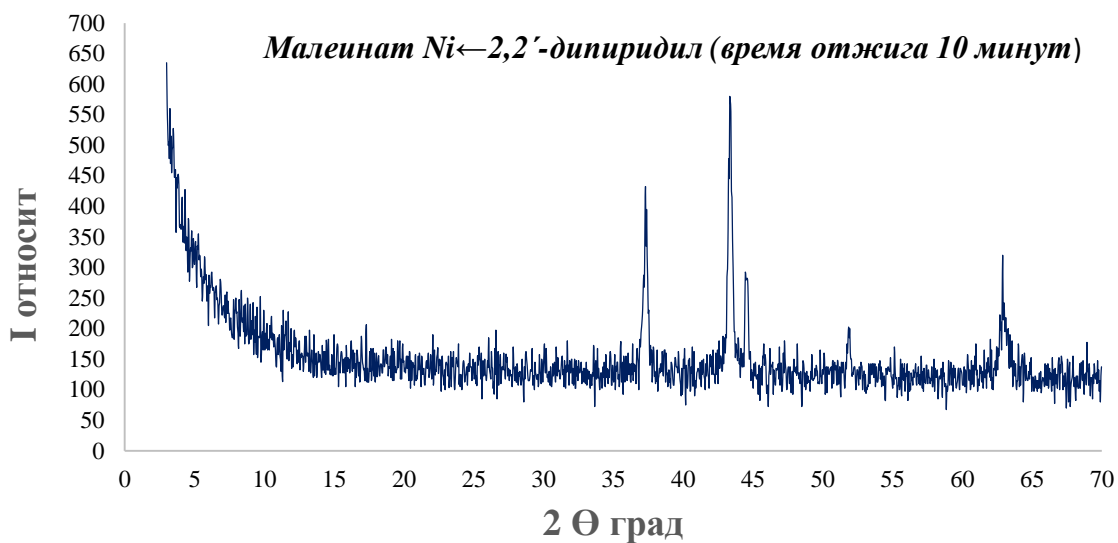
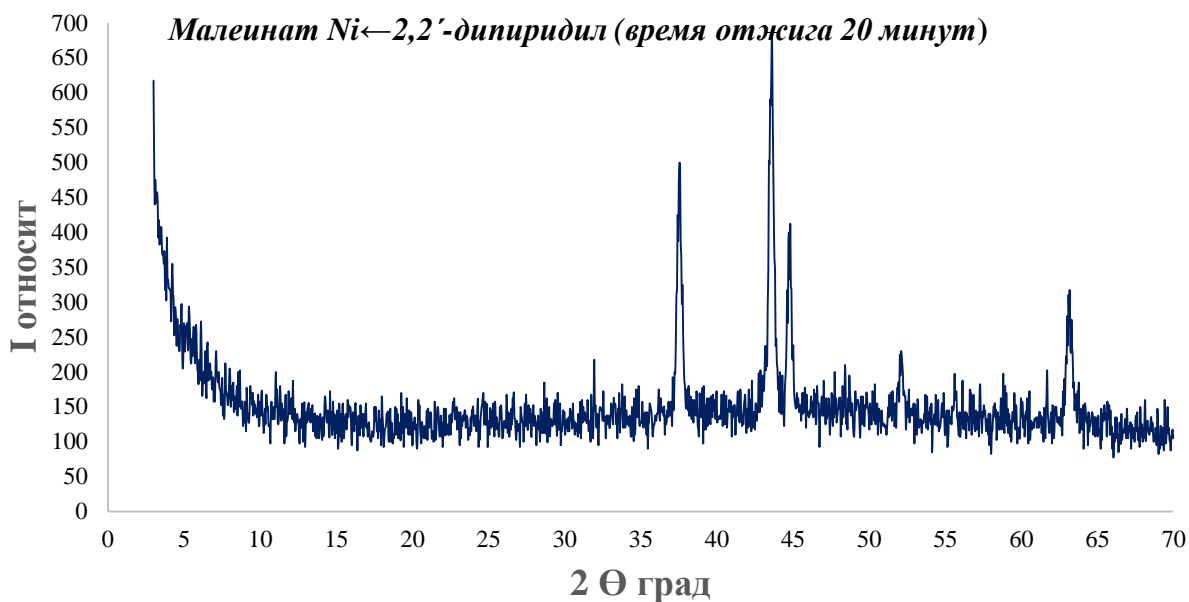
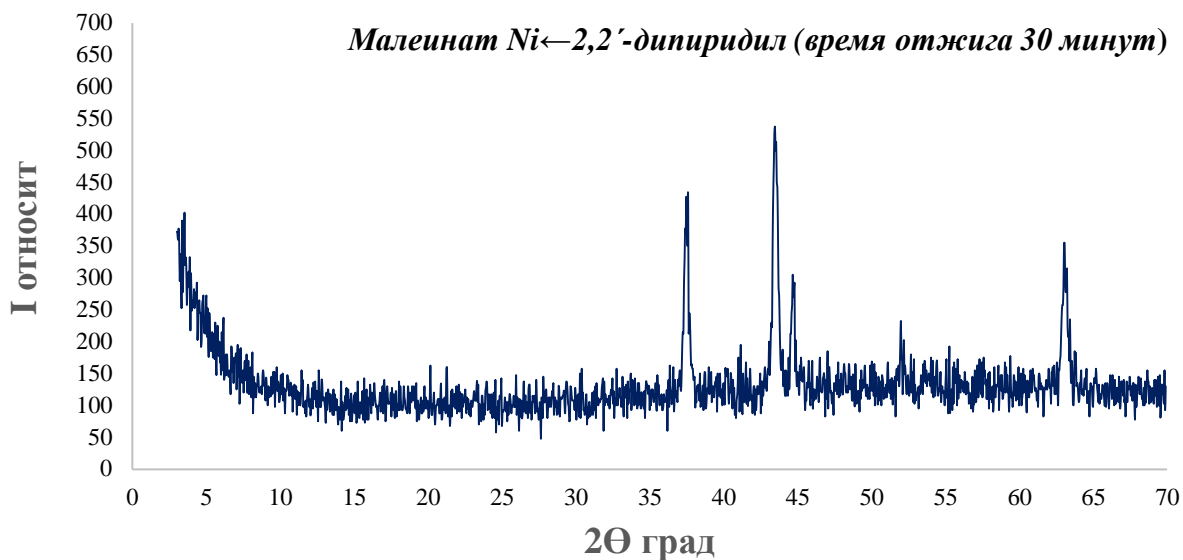


Рисунок 40 – Рентгенограммы продукта термоллиза соединения [Ni(Mal)(bpy)] в зависимости от времени отжига

Для определения оптимального состава продукта термоллиза $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})]$ было проведено экспериментальное исследование зависимости количественного состава полученного вещества от времени термоллиза комплекса в муфельной печи. Значения среднего размера кристаллитов уменьшаются с увеличением времени термоллиза исходного вещества в муфельной печи. В то же время интенсивность пиков, соответствующих NiO (пики 1,2,4), меняется, в то время как для Ni (пики 3, 5) она заметно уменьшается с увеличением времени термоллиза, что указывает на постепенное окисление металла (Рисунки 41а, 41б).

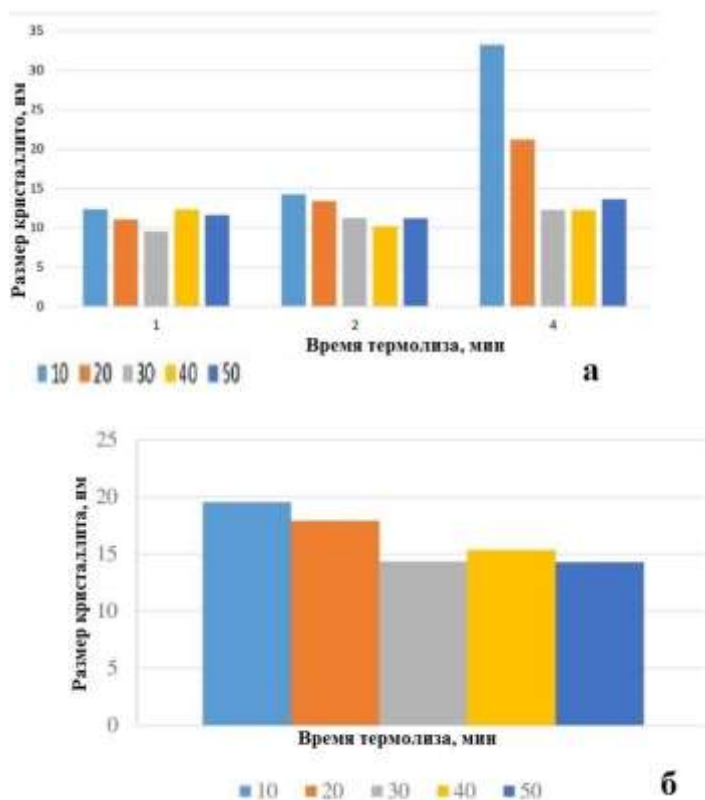


Рисунок 41 – Зависимость размеров кристаллитов NiO от времени пиролиза по пикам (А), зависимость размеров кристаллитов Ni от времени термоллиза (Б)

Следует отметить, что дифракционные картины продуктов термоллиза $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{phen})]$ содержат только три характерных пика для гранцентрированной кубической решетки оксида никеля, а состав продуктов не зависит от времени термоллиза. Другими словами, продукт термоллиза

[Ni(Mal)(phen)] представляет собой чистый оксид никеля без примеси металлического никеля.

Результаты расчета размера нанокристаллитов, полученных при термолизе МХМ, приведены в Таблице 13. Учитывая, что исходные МХМ отличаются только природой бифункциональных N-гетероциклов, можно заключить, что введение бру в малеат никеля, в отличие от phen, приводит к уменьшению размера кристаллитов полученного порошка NiO.

Таблица 13 – Размер полученных нанокристаллитов

МХМ	Номер пика	2 Θ (град)	β (град)	D (нм)
[Ni(Mal)(bpy)]	1	37.48	0.88	9.5
	2	43.48	0.76	11.3
	3	44.8	0.6	14.3
	4	63.08	0.76	12.3
[Ni(Mal)(phen)]	1	37.32	0.1	83.9
	2	43.36	0.36	23.8
	3	63	0.4	23.3

Данные элементного анализа продуктов термолиза [Ni(Mal)(bpy)] и [Ni(Mal)(phen)] представлены в Таблице 14.

Таблица 14 – Элементный состав полученных продуктов

МХМ	C (%)	H (%)	N (%)	Ni (%)
[Ni(Mal)(bpy)]	24.32	1.25	3.01	60.3
[Ni(Mal)(phen)]	41.3	2.63	3.2	48.63

ИК-спектры продуктов термолиза комплексов малеата никеля с бру и phen практически совпадают и по характеристическим полосам поглощения, и по интенсивности (разница в интенсивности 5-7%).

Топография поверхности нанокompозитов, полученных термолизом МХМ, была изучена с помощью АСМ (Рисунки 42 и 43). Можно видеть, что продукт состоит из зерен, имеющих почти сферическую форму, с максимальной высотой, не превышающей 27 нм. Согласно результатам АСМ, форма и размер наночастиц NiO определяются условиями термолиза и природой исходного МХМ. Размер НЧ не превышает 30 нм в высоту и 250 нм в длину. Однако эти размерные характеристики также применимы к агрегатам НЧ, поскольку на АСМ-изображении различимы более мелкие частицы неправильной формы.

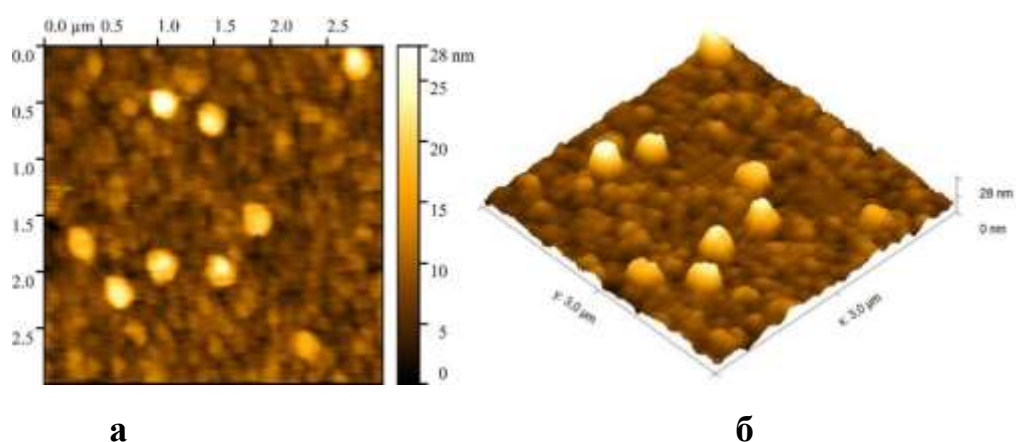


Рисунок 42 – 2-D (а) и 3-D (б) изображения топографии поверхности продукта термолиза [Ni(Mal)(bpy)]

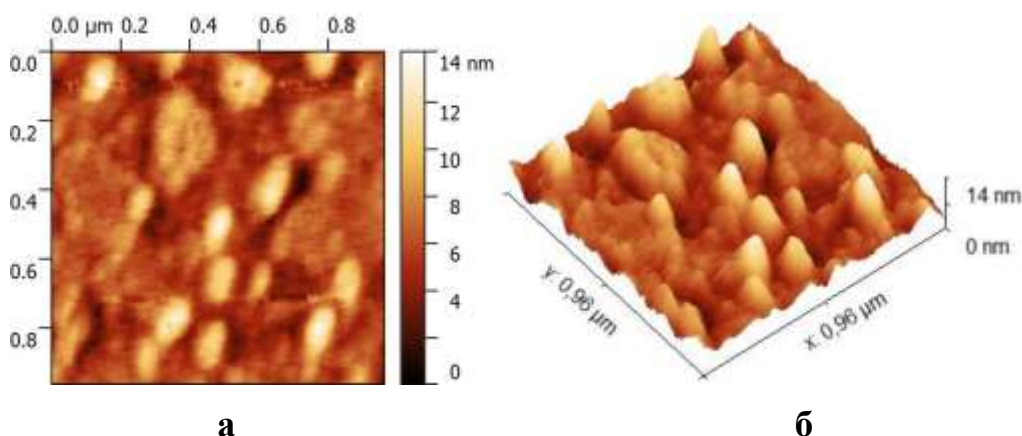


Рисунок 43 – 2-D (а) и 3-D (б) изображения топографии поверхности продукта термолиза [Ni(Mal)(phen)]

Морфология НЧ NiO была исследована с помощью СЭМ. Важно, что термические превращения МХМ приводят к продуктам с различной морфологией, наблюдаемым на фотографиях СЭМ. В частности, из Рисунка

44 видно, что продукт синтеза сохраняет морфологию предшественника, который образуется при его плавлении и термоллизе. Синтезированные НЧ представляют собой стабильные агрегаты длиной около 1 мкм и толщиной до 200 нм, которые, в свою очередь, образуют трехмерную вытянутую пористую структуру, которая неустойчива к механическому воздействию.

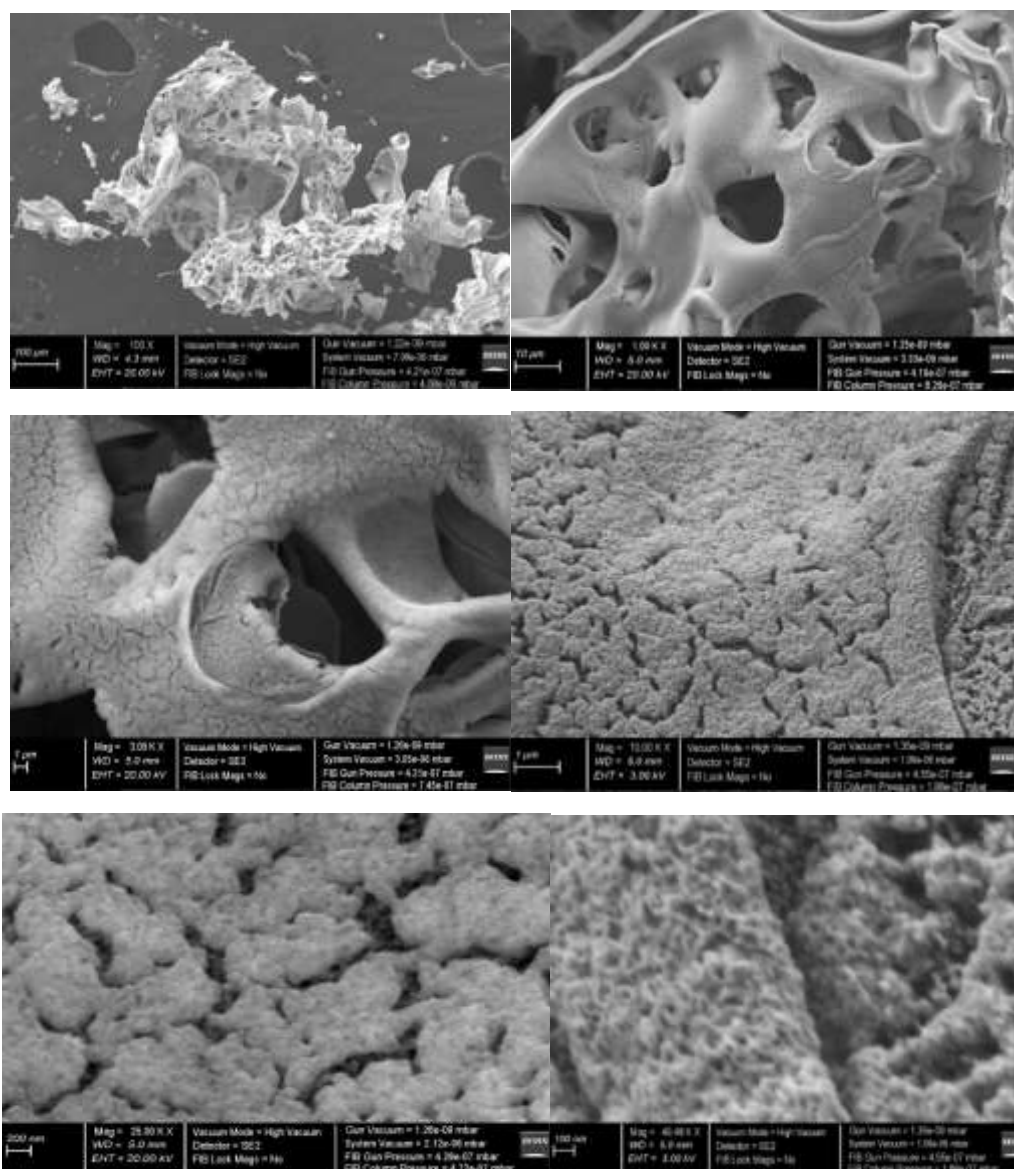


Рисунок 44 – Снимки электронной микроскопии продукта термоллиза $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})]$ при постепенном приближении к объекту

Химический состав и чистота полученных нанокomпозитов были изучены с помощью ЭДА. Спектры ЭДА продукта термоллиза $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})]$, показывающие атомный состав (химический анализ) в точках поверхности,

показаны на Рисунке 45. Можно видеть, что элементы Ni и O наблюдаются в спектрах ЭДА и продукт является чистым и не содержит никаких примесей.

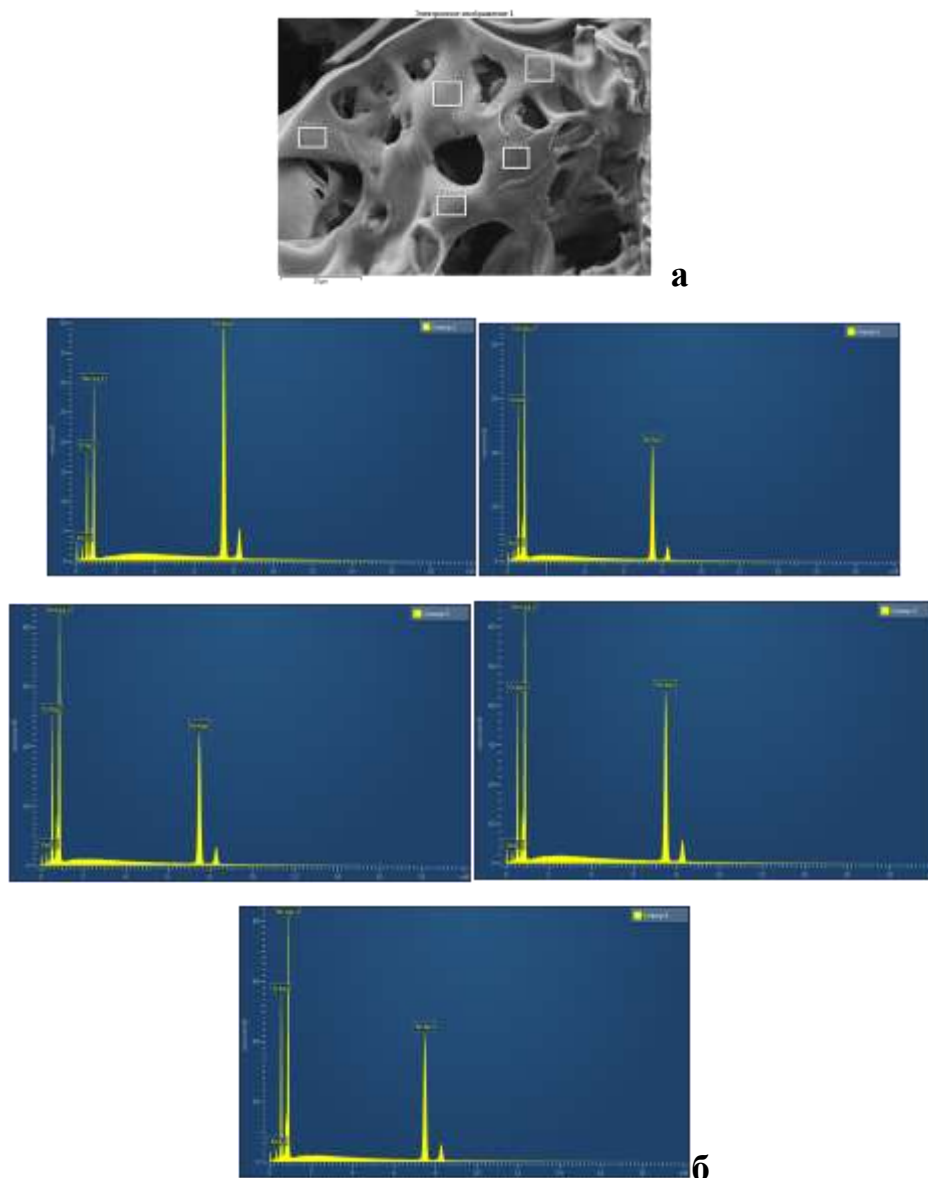


Рисунок 45 – Визуализация поверхности продукта термоллиза [Ni(Mal)(bpy)] и карта распределения элементов (а). Спектры ЭДА продукта термоллиза [Ni(Mal)(bpy)], показывающие атомный состав (химический анализ) в точках поверхности, обозначенных на микрофотографии (б)

Таким образом, на основании результатов ЭДА можно сделать вывод, что NiO является основным компонентом продуктов термоллиза Ni-содержащих МХМ.

2.5 Результаты трибологических испытаний

Полученные в результате термолиза наноматериалы исследовали в качестве металлоплакирующей добавки в паре трения сталь-сталь в вазелиновом масле на торцевой машине трения УМТ 200. Так, как следует из полученных результатов, добавка оксида Co_3O_4 к вазелиновому маслу уменьшает COF при достаточно маленькой концентрации 0.05%. Это видно из Рисунка 46, на котором представлены графики зависимости COF от концентрации при нагрузках 49 и 98 Н. Выявлено снижение COF при испытании вазелинового масла с добавкой 0.05% в 0.6 раз. При дальнейшем повышении концентрации порошка наблюдалось заметное ухудшение антифрикционных свойств смазочного материала и увеличение силы трения.

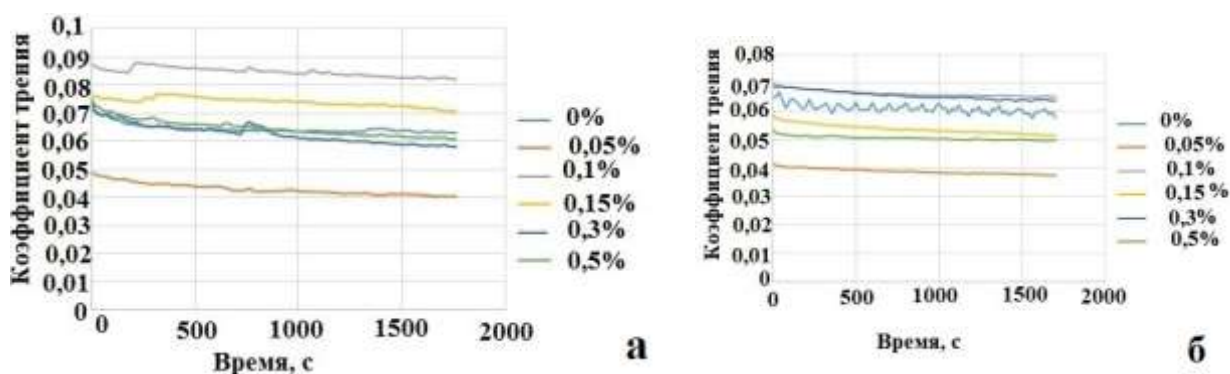


Рисунок 46 – Зависимость коэффициента трения от концентрации при разной нагрузке: а – 49 Н; б – 98 Н

На Рисунке 47 представлен график зависимости COF от концентрации добавки при трех нагрузках: 49, 98, 196 Н. Из данного графика видно, что при увеличении нагрузки происходит уменьшение COF. Это может быть связано с тем, что порошок при трении с увеличением нагрузки образует плоскость трения, затирая поверхность.

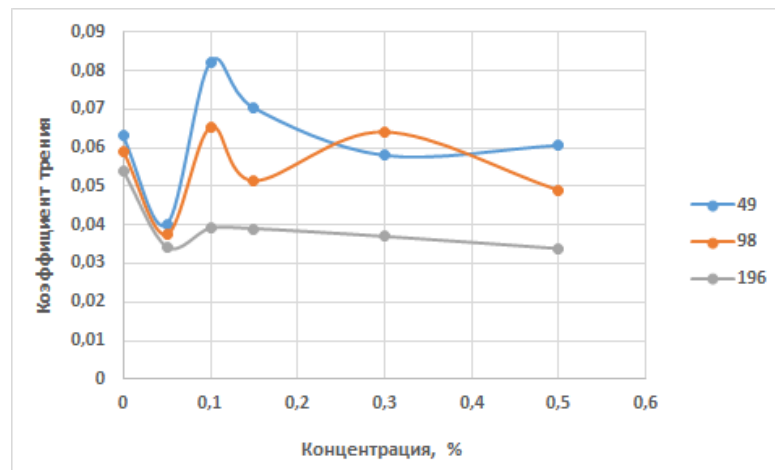


Рисунок 47 – Зависимость коэффициента трения от концентрации добавки при разной нагрузке

Предположительно, наличие адсорбированных слоев частиц оксида Co_3O_4 в значительной мере ослабляют силы адгезионного взаимодействия между трущимися поверхностями. При этом наибольшая эффективность достигается при концентрации добавки в смазочном материале 0.5 масс. %. При увеличении нагрузки до 196 Н с ростом концентрации наблюдается уменьшение коэффициента трения.

На Рисунке 48 представлена диаграмма зависимости COF от концентрации добавки при разных нагрузках.

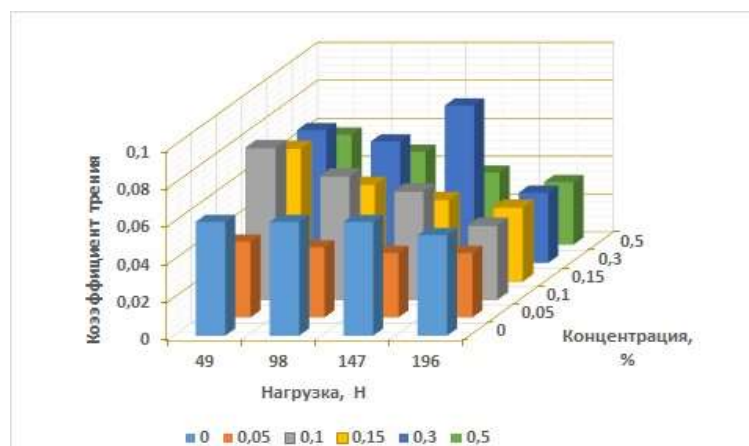


Рисунок 48 – Зависимость коэффициента трения от концентрации добавки и приложенной нагрузки

При небольшой концентрации порошка в масле происходит снижение COF и температуры в узле трения, увеличение же ее концентрации приводит к повышению температуры и росту COF. Также с ростом концентрации происходит нанесение нанопорошка на поверхности пар трения, что снижает их износ [174].

Обнаружено, что введение в масло небольших количеств нанопорошка NiO (0.05...0.80 мас. %) приводит к уменьшению COF до 30% при средних нагрузках 49-245 Н (Рисунок 49 а). При этом при увеличении нагрузки с 49 до 98 Н COF сначала увеличивается, затем остается неизменным, и нагрузка практически не влияет на трибологические характеристики пары трения сталь-сталь, вплоть до 147 Н (Рисунок 49 б). При дальнейшем повышении нагрузки до 245 Н отмечается снижение COF.

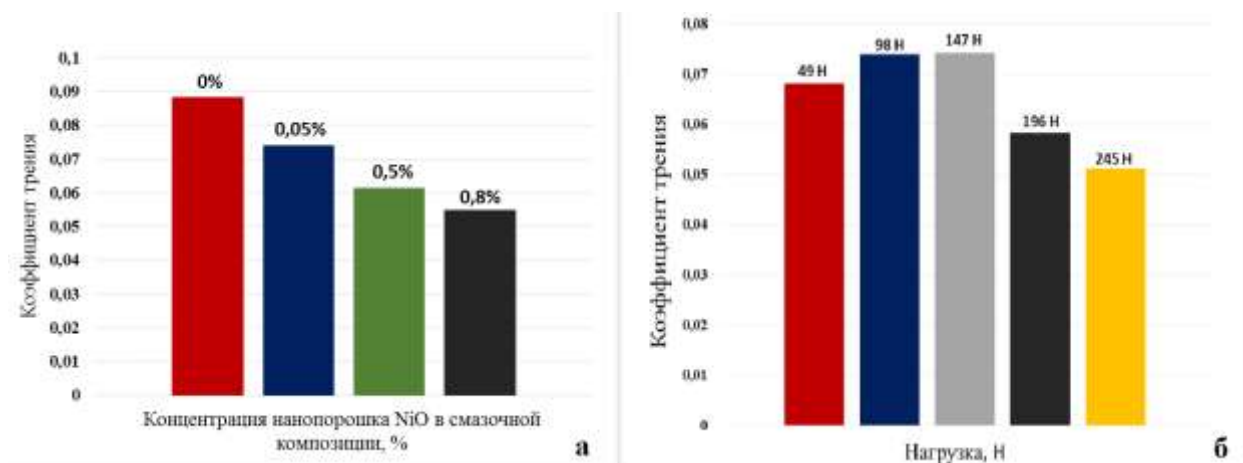


Рисунок 49 – Влияние концентрации NiO на коэффициент трения при постоянной нагрузке 98 Н (а), влияние нагрузки на коэффициент трения при постоянной концентрации NiO – 0.05% (б)

Наблюдаемый факт может быть связан с образованием тонких модифицированных поверхностных слоев на дорожке трения стали. Наночастицы оксида никеля оказывают микрополирующее действие на стальные поверхности, порошок начинает шаржировать поверхность, затирая микротрещины и формируя компактный защитный слой.

Обнаружено оптимальное значение нагрузки, при которой отмечается снижение COF, при повышении концентрации оксид никеля работает как абразив, увеличивая коэффициент трения (Рисунок 50). Увеличение нагрузки незначительно влияет на COF, однако при увеличении нагрузки выше 198 Н отмечается увеличение COF.

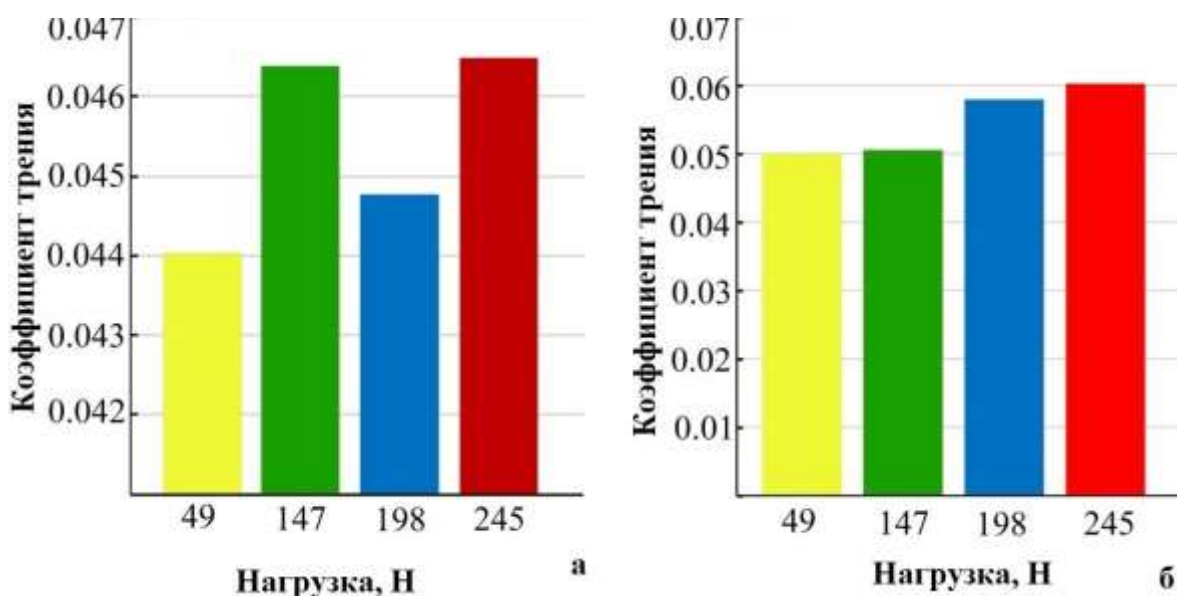


Рисунок 50 – Зависимость трибологических характеристик от прикладываемой нормальной нагрузки при использовании наночастиц оксида никеля, полученных в результате термолиза соединений: а - [Ni(cinn)(bpy)], б – [Ni(cinn)(phen)]. Концентрация NiO в смазке 0.05%

Добавление 0.05% оксида никеля приводит к снижению COF практически в два раза (Рисунок 51). Дальнейшее увеличение концентрации NiO приводит к увеличению COF, что может быть обусловлено абразивным действием НЧ.

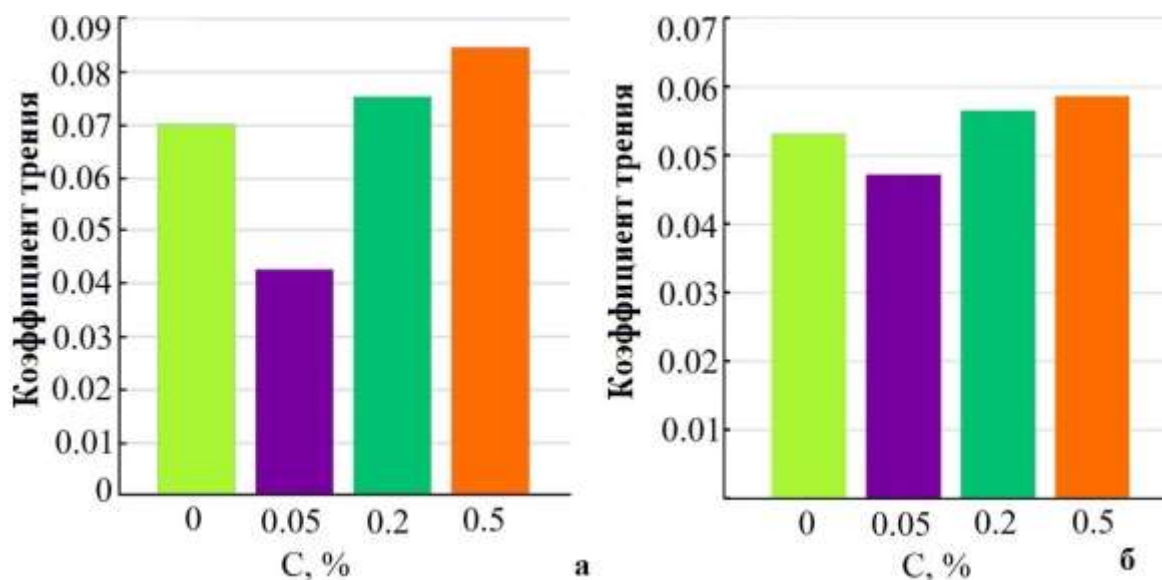


Рисунок 51 – Зависимость трибологических характеристик от концентрации в смазке НЧ оксида никеля, полученных в результате термолиза соединений:

а– [Ni(cinn)(bpy)], б – [Ni(cinn)(phen)]. Нормальная нагрузка 98 Н

Наличие НЧ оксида никеля улучшает противозносные свойства, а улучшение триботехнических характеристик объясняется образованием пленки оксида никеля в зоне контакта трущихся поверхностей.

При концентрации 0.05 масс. % наблюдается максимальное смешивание компонентов оксид никеля-вазелиновое масло. Увеличение концентрации оксида никеля при фрикционном взаимодействии пары сталь-сталь приводит к разделению компонентов и трение происходит в среде вазелинового масла. Улучшение триботехнических характеристик объясняется образованием пленки оксида никеля в зоне контакта трущихся поверхностей (трибо-пленка). При относительном движении двух поверхностей формирующая структура металлического слоя имеет ряд неровностей и пор, которые способны захватывать не только смазку, но и частицы оксида никеля, присутствующие в нем, способствуя образованию тонких модифицированных поверхностных слоев на пути трения стали. НЧ оказывают микрополирующее действие на стальные поверхности, порошок начинает резать поверхность, вытирая микротрещины и образуя компактный защитный слой. Пленка, образованная

НЧ, вставленными в масло, действует как защитная пленка, уменьшает прямой контакт и облегчает сглаживание поверхности трения. Следует отметить, что осаждение НЧ на поверхности трения является основным объяснением снижения трения, поскольку наличие тонкого слоя мешает контакту металла с металлом и определяет трибологическое поведение взаимодействующих поверхностей. Образование трибо-пленки инициируется реакцией между трущимся материалом и добавками в условиях окружающей среды. В качестве примера на Рисунке 52 показаны механизмы формирования трибо-пленки, которые обеспечивают защиту не только поверхности, но и материала от распространения трещины из-за уменьшения трения между неровностями. Важно, что изучение механизмов смазки является решающим параметром для полного понимания трибологического действия НЧ.

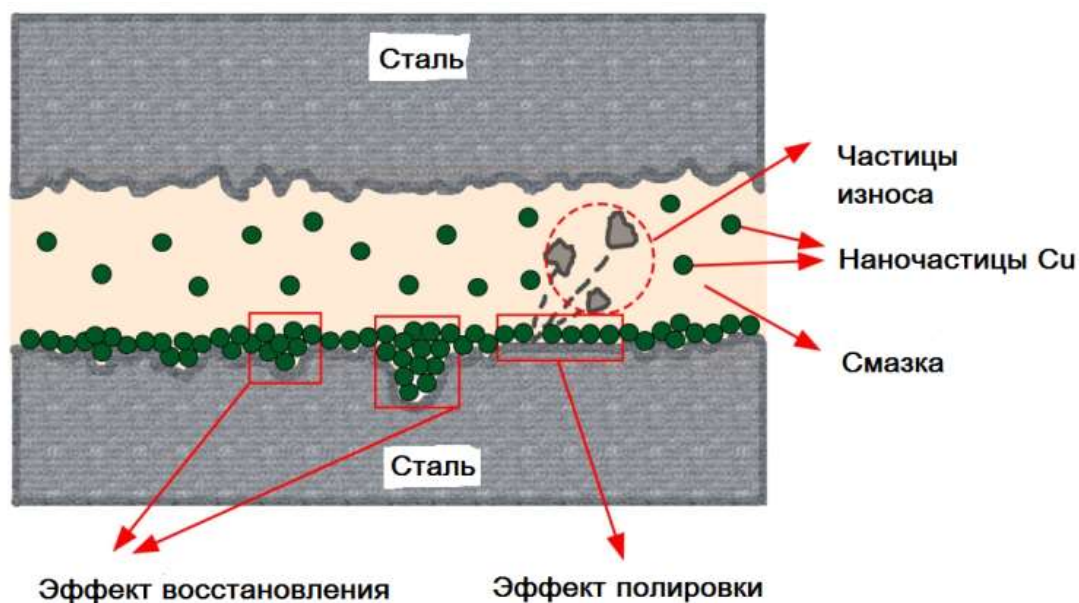


Рисунок 52 – Механизм смазывающего действия металлических наночастиц в составе смазки

Таким образом в ходе экспериментального исследования получены МХМ, определено молекулярное строение некоторых из них, изучены их свойства, установлена зависимость между строением комплекса и составом продуктов его термоллиза. Исследованы трибологические свойства продуктов термоллиза.

Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Реактивы и материалы

Все реактивы были приобретенные у Aldrich и Merck, использовались без дальнейшей подготовки. Этанол «химически чистый» использовали без очистки. Бензол квалификации «чистый» (ЗАО «Мосреактив»)) перегоняли в соответствии с принятыми стандартами, акриловую кислоту (Aldrich) перегоняли в вакууме при 24-25°C (2 Торр), n_D^{20} (индекс преломления при 20°C и $\lambda = 589.3$ нм) = 1.4220. Диэтиловый эфир перегоняли при атмосферном давлении над гидроксидом калия, основную фракцию собирали при $t = 34^\circ\text{C}$ и хранили над металлическим натрием. Все остальные растворители очищались и перегонялись в соответствии с общепринятыми процедурами.

3.2 Исходные вещества

Акрилат кобальта(II) синтезировали по модифицированной методике [175]. Основной карбонат кобальта осаждали из раствора нитрата или сульфата кобальта раствором гидрокарбоната натрия в водной среде под слоем углекислого газа, промывали достаточным количеством воды и диспергировали без сушки в небольшом количестве пропанола; акриловую кислоту добавляли в полученную суспензию в отсутствие растворителя при температуре 10-12°C. Смесь перемешивали в течение длительного времени, фильтровали под вакуумом через пористую стеклянную пластинку с получением прозрачного темно-красного фильтрата. Раствор обрабатывали достаточным количеством эфира для осаждения целевого продукта. Полученную соль сушили в вакууме при комнатной температуре, дополнительно промывали эфиром и повторно сушили в тех же условиях. Акрилат кобальта представляет собой мелкокристаллический порошок фиолетового цвета. Найдено (%): С 32.81; Н 3.73; Со 27.50. $\text{Co}(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено (%): С 32.88; Н 3.65; Со 26.94. ИК (таблетка KBr), ν/cm^{-1} : 3420

и 3400 (O-H); 1640 (C = C); 1065 (= CH-C); 1360, 1560 (COO); 900; 690; 673; 280 (M-O).

[Co(Acr)(bpy)] (красный мелкокристаллический порошок, т.пл. 258°C) синтезировали по методике, описанной ранее [142], путем добавления по каплям спиртового раствора bpy (0.012 моль) в спиртовый раствор акрилата кобальта(II) (0.01 моль) с последующим перемешиванием реакционной смеси в течение 2 ч при 40°C. После отгонки растворителя в вакууме твердый продукт экстрагировали в аппарате Сокслета с использованием Et₂O для обеспечения полного удаления избытка bpy. Комплекс перекристаллизовывали из EtOH и сушили в вакууме при комнатной температуре. Найдено (%): C, 48.7; H, 4.6; N, 7.01; Co, 15.4. C₁₆H₁₈N₂O₆Co. Вычислено (%): C, 48.85; H, 4.58; N, 7.12; Co, 15.01. ИК (таблетка KBr), ν/см⁻¹: 3400 (O-H); 1640 (C = C); 1605; 1070 (= CH-C); 1384, 1560 (COO); 1360; 900; 690; 673; 280 (M-O). Аналогичным образом был получен *[Co(Acr)(phen)]* (светло-коричневый порошок, т.пл. 254°C). Найдено (%): C, 52.2; H, 4.1; N, 6.58; Co, 13.85. C₁₈H₁₈N₂O₆Co. Вычислено (%): C, 51.8; H, 4.3; N, 6.71; Co, 14.15. ИК (таблетка KBr), ν/см⁻¹: 3350 (O-H); 1640 (C = C); 1610; 1060 (= CH-C); 1380, 1560 (COO); 1360; 900; 690; 673; 280 (M-O).

Циннамат меди. Коричную кислоту (17.76 г, 0.12 моль) растворяют при нагревании в растворе гидрокарбоната натрия (8.4 г, 0.1 моль) в воде (200 мл) до получения однородного прозрачного раствора и прекращения выделения углекислого газа. При необходимости полученный раствор быстро фильтруют горячим через плотную пористую стеклянную пластинку. Пентагидрат сульфата меди (12.48 г) растворяют в теплой воде (100 мл) и постепенно оба раствора соединяют, выдерживают 24 часа для созревания осадка и облегчения фильтрования. После отстаивания прозрачную надосадочную жидкость декантируют, остаток фильтруют под вакуумом, промывают теплой водой для удаления избытков неорганических солей и спиртом для удаления избытка коричной кислоты. Полученный осадок высушивают на воздухе при температуре не выше 50°C до воздушно-сухого состояния и досушивают в

вакууме при комнатной температуре. Получают 10.97 г (61.34% безводной соли, считая на безводный сульфат меди) порошка голубого цвета, устойчивого на воздухе до 230°C, выше он теряет воду и не плавясь претерпевает термические изменения. Найдено (%): С 57.38; Н 4.27; Cu 17.3. $C_{18}H_{14}O_4Cu \cdot 2H_2O$. Вычислено (%): С 57.0; Н 4.2; Cu 16.9. IR (таблетка KBr), ν/cm^{-1} : 3604 и 3456 (O-H); 3060, 1640, 1612, 1580, 1430, 1416, 1276, 980, 768.

Циннамат никеля. Коричную кислоту (17.76 г, 0.12 моль) растворяют при нагревании в водном растворе гидрокарбоната натрия (8.4 г, 0,1 моль) в 200 мл воды до получения однородного прозрачного раствора и прекращения выделения углекислого газа. При необходимости полученный раствор быстро фильтруют горячим через плотную пористую стеклянную пластинку. Гептагидрат сульфата никеля (14.05 г) растворяют в теплой воде (100 мл) и постепенно оба раствора соединяют, выдерживают 24 часа для созревания осадка и облегчения фильтрования. После отстаивания прозрачную надосадочную жидкость декантируют, остаток фильтруют под вакуумом, промывают теплой водой для удаления избытков неорганических солей и спиртом для удаления избытка коричной кислоты. Полученный осадок высушивают на воздухе при температуре не выше 50°C до воздушно-сухого состояния и досушивают в вакууме при комнатной температуре. Получают 8.347 г (50.6% безводной соли, считая на безводный сульфат никеля) порошка светло-зеленого цвета, устойчивого на воздухе до 220°C, выше он теряет воду и не плавясь претерпевает термические изменения. Найдено (%): С 58.23; Н 4.39; Ni 16.02. $C_{18}H_{16}O_5Ni \cdot H_2O$. Вычислено (%): С 58.38; Н 4.32; Ni 15.94. IR (таблетка KBr), ν/cm^{-1} : 3450 (O-H); 3060, 1640, 1580, 1430, 1416, 1276, 980, 768, 688.

Нормальный малеат никеля. Раствор малеиновой кислоты (11.6 г, 0.1 моль) в воде (50 мл) нагревают до 60°C и осторожно небольшими порциями вносят сухой основной карбонат никеля (11.9 г, 0.1 моль), при этом происходит обильное выделение газа. По окончании внесения всего порошкообразного продукта, раствор перемешивают до полного растворения и быстро

фильтруют горячим через пористую стеклянную пластинку, фильтрат вновь нагревают и в случае необходимости добавляют малеиновую кислоту для поддержания рН среды в интервале 3-4. Продолжая нагревать при температуре 80°C добиваются появления кристаллической корки на поверхности раствора, нагрев прекращают и оставляют остывать при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на пористой стеклянной пластинке под вакуумом, промывают небольшим количеством холодной воды, высушивают в вакууме при температуре 50°C. Высушенный продукт промывают эфиром на стеклянном фильтре и высушивают в вакууме при температуре 40°C в течении суток. Выход продукта – 13.78 г (79.65%). Найдено (%): С 26.57; Н 4.01; Ni 16.42. $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вычислено (%): С 26.59; Н 3.88; Ni 16.34. IR (таблетка KBr), ν/cm^{-1} : 3540 и 3410 (O-H); 1665, 1637, 1620, 1549, 900, 680.

3.3 Синтез металлохелатных мономеров

$[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})]$ и $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{phen})]$. Малеат никеля (3.61 г, 0.01 моль) растворяют в этаноле (30 мл), добавляют по каплям раствор, содержащий bpy (1.716 г, 0.011 моль) или соответственно phen (1.98 г, 0,011 моль) в этаноле (20 мл). Смесь при постоянном перемешивании выдерживают при температуре 60°C в течении 2-х часов, затем растворитель отгоняют в вакууме, а остаток высушивают при 40°C в вакууме, полученное вещество промывают в экстракторе Сокслета эфиром для удаления избытка лиганда, дополнительно промывают эфиром на пористой стеклянной пластинке под вакуумом и высушивают при 40°C в вакууме. Выход 65-73%. Для $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})]$ найдено (%): С 51.5; Н 5.01; N 6.6; Ni 13.98. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Вычислено (%): С 51.3; Н 5.22; N 6.65; Ni 14.01. IR (таблетка KBr), ν/cm^{-1} : 3442 и 3063 (O-H); 1646, 1577, 1557, 1400, 907, 691. Для $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{phen})]$ найдено (%): С 56.55; Н 4.34; N 6.6; Ni 13.9. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Вычислено (%): С 56.47; Н 4.23; N 6.59; Ni 13.88. IR (таблетка KBr), ν/cm^{-1} : 3388 и 3062 (O-H); 1643, 1594, 1545, 1428, 1398, 902, 701.

[*Cu(cinn)(bpy)*]. К взвеси циннамата меди (3.22 г, 0,9 ммоль) в 50 мл этанола по каплям при непрерывном перемешивании добавляют раствор bpy (0.156 г, 1 ммоль) в 20 мл этанола при температуре 40°C. К концу введения реактива образуется прозрачный раствор зеленого цвета, раствор фильтруют через плотную пористую стеклянную пластинку. Растворитель удаляют в вакууме при температуре 26-28°C. Образующийся остаток зеленого цвета высушивают в вакууме при комнатной температуре. Полученный порошок промывают в стакане в свежеперегнанном эфире при соотношении 1:30, отделяют вакуум-фильтрованием на пористой стеклянной пластинке и экстрагируют эфиром в аппарате Сокслета для удаления излишнего дипиридила. Полученное после экстракции загрязняющих веществ соединение высушивают в вакууме при комнатной температуре в течении суток. Выход - 2.86 г (61.9%). Найдено (%): С 64.05; Н 5.27; N 5.16; Cu 11.55. $C_{30}H_{28}N_2O_5Cu \cdot C_2H_5OH$. Вычислено (%) С 64.34; Н 5.00; Cu 11.34. IR (таблетка KBr), $\nu / \text{см}^{-1}$: 3420 и 3060 (O-H); 1636,1600,1552,1448,1420,1380,1272,984,772,688,640.

[*Cu(cinn)(phen)*]. К взвеси циннамата меди (3.595 г, 1 ммоль) в этаноле (30 мл) по каплям при непрерывном перемешивании добавляют раствор phen (1.98 г считая на безводный, 1.1 ммоль) в 20 мл этанола при температуре 40°C. К концу введения реактива образуется прозрачный раствор сине-зеленого цвета. Раствор фильтруют через плотную стеклянную пластинку под вакуумом. В течении 4-5 дней из раствора выпадают темно-синие призматические кристаллы, их отделяют от маточного раствора декантацией, промывают небольшими порциями холодного спирта, далее отмывают в стакане в свежеперегнанном эфире при соотношении 1:30. Кристаллы отделяют вакуум-фильтрованием на стеклянной пластинке и промывают эфиром в аппарате Сокслета для удаления избытка phen. Полученное после промывания вещество высушивают в вакууме при комнатной температуре. Выход 3.25 г (60.48% считая на циннамат меди). Найдено (%): С 67.06; Н 4.15; N 5.22; Cu 12.01. $C_{30}H_{22}O_4N_2Cu$. Вычислено (%): С 66.97; Н 4.10; N 5.21; Cu 11.81. IR (таблетка KBr), $\nu / \text{см}^{-1}$: 3432 и 3060 (O-H); 1640, 1584, 1565, 1448, 1420, 1380, 1288, 984,

776, 688, 648.

[*Cu(cinn)(tpy)*]. К взвеси циннамата меди (1.6 г, 4.3 ммоль) в 30 мл этанола по каплям при непрерывном перемешивании добавляют взвесь tpy (1.06 г, 4,55 ммоль) в 30мл этилового спирта при температуре 40°C. К концу введения реактива образуется прозрачный раствор темно-зеленого цвета. Растворитель удаляют в вакууме при температуре 26-28°C. Образующийся осадок ярко-зеленого цвета высушивают в вакууме. Полученный порошок промывают в стакане в свежеперегнанном эфире при соотношении 1:30, отделяют вакуум-фильтрованием на стеклянной пластинке и промывают эфиром в аппарате Сокслета. Полученное после промывания вещество высушивают в вакууме при комнатной температуре в течении суток. Выход 1.149 г (45.25% считая на циннамат меди). Из спиртового раствора при комнатной температуре в течении 48 часов самопроизвольно выпадают темно-зеленые кристаллы призматической формы. При удалении растворителя в вакууме и последующего высушивания в вакууме образуется светло-зеленый мелкокристаллический порошок. Найдено (%): С 66.19; Н 4.65; N 6.3; Cu 10.08. $C_{33}H_{25}N_3O_4Cu \cdot C_2H_5OH$. Вычислено (%): С 65.9; Н 4.79; N 6.39; Cu 9.88. IR (таблетка KBr), ν/cm^{-1} : 3456 и 3060 (O-H); 1640, 1612, 1420, 1416, 1380, 1288, 984, 768, 688, 628.

[*Ni(cinn)(bpy)*]. К взвеси циннамата никеля (3.3 г, 0.009 моль) в 30 мл этанола по каплям при непрерывном перемешивании добавляют 20мл спиртового раствора bpy (1.56 г, 0.01 моль) при температуре 40°C. К концу введения реактива образуется прозрачный раствор синего цвета, последний фильтруют через плотную пористую стеклянную пластинку. Растворитель удаляют в вакууме при температуре 26-28°C. Образующийся остаток серо-синего цвета высушивают в вакууме при комнатной температуре. Полученный порошок промывают в стакане в свежеперегнанном эфире при соотношении 1:30, отделяют вакуумфильтрованием на пористой стеклянной пластинке и экстрагируют эфиром в аппарате Сокслета для удаления излишнего bpy. Полученное после экстракции загрязняющих веществ соединение

высушивают в вакууме при комнатной температуре в течении суток. Конечный продукт — порошок светло-серого цвета, гигроскопичен. Выход - 3.11 г (69.04%). Найдено (%): С 64.32; Н 5.1; N 5.16; Ni 10.725. $C_{28}H_{22}O_4N_2Ni \cdot C_2H_5OH$. Вычислено (%): С 64.98; Н 5.054; N 5.054; Ni 10.65. IR (таблетка KBr), ν/cm^{-1} : 3420 и 3060 (O-H); 1636, 1552, 1448, 1420, 1380, 1272, 984, 772, 690, 645.

[*Ni(cinn)(phen)*]. К взвеси циннамата никеля (3.7 г, 0.01 моль) в этаноле (30 мл) по каплям при непрерывном перемешивании добавляют 20 мл спиртового раствора phen (1.98 г считая на безводный, 0.011 моль) при температуре 40°C. К концу введения реактива образуется прозрачный раствор фиолетового цвета. Раствор фильтруют через плотную стеклянную пластинку под вакуумом. Из полученного раствора под вакуумом удаляют растворитель, полученный продукт сушат в вакууме. Высушенный продукт отмывают в стакане в свежеперегнанном эфире при соотношении 1:30, отделяют вакуумфильтрованием на стеклянной пластинке и промывают эфиром в аппарате Сокслета для удаления избытка phen. Полученное после промывания вещество высушивают в вакууме при комнатной температуре. Выход 3.28 г (30.5% считая на циннамат никеля). Найдено (%): С 66.04; Н 5.039; N 5.04; Ni 10.065. $C_{30}H_{22}N_2O_4Ni \cdot C_2H_5OH$. Вычислено (%): С 66.3; Н 4.83; N 4.83; Ni 10.1. IR (таблетка KBr), ν/cm^{-1} : 3408 и 3056 (O-H); 1636, 1565, 1552, 1448, 1424, 1384, 1288, 980, 728, 688, 644.

3.4 Методы исследования

Элементный анализ С,Н,N проводили на анализаторе CHNOS vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Металлы определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «X-Art M» (Comita, Россия) или атомно-абсорбционном спектрометре «MGA-915» (Lumex, Россия). ИК-спектры выполнены на ИК-Фурье спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR с использованием таблеток KBr и программного обеспечения для анализа данных Softspectra. Термический и ДСК-анализ

проводили на синхронном термическом анализаторе STA 409CLuxx, объединённом с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403CAeolos (NETZSCH, Германия) и на дериватографе Perkin-Elmer Diamond TG/DTA на воздухе (порошки, $m = 0.3-0.4$ г) при скорости нагрева 10 град/мин в диапазоне 20-800°C. ГПХ измерения металлополимеров проводили при 25°C в ТГФ на мембранном осмометре Hewlett Packard Model 502; концентрации растворов металлополимеров находились в диапазоне 1-3 мг/мл.

Рентгеновскую дифракцию порошков изучали на дифрактометрах ДРОН УМ-2, «Philips PW 1050» и ARL™ X'TRA Powder (Thermo Fisher Scientific, США) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.54184$ Å) в диапазоне от 5 до 80° углов 2θ со скоростью сканирования 5 град/мин и температуре 25°C для определения фазового состава и размера кристаллитов.

Наноматериалы были изучены с помощью СЭМ и ЭДА на ZEISS Crossbeam 340 с ускоряющим напряжением 3 кВ. Детектирование вторичных электронов осуществлялось с помощью детектора Эверхарта-Торнли (SE2), увеличение образцов составляло от 1.92 до 50 тысяч раз.

АСМ выполняли на сканирующем зондовом микроскопе марки RHYWE Comract в полуконтактном режиме, тип зонда Tap 190Al-G, с использованием широкодиапазонного пьезоэлектрического сканера, обеспечивающего боковое сканирование до 100 мм (x-y) и сканирование 5 мм в вертикальном направлении (z) со скоростью сканирования 1 мм x 1 мм / мин. Программное обеспечение Gwyddion 2.10 использовалось для анализа изображений АСМ.

3.5 Изучение кинетики термолиза

Кинетика изотермических превращений МХМ изучалась на основе выделения газов в статическом неизотермическом реакторе (Рисунок 53) с использованием мембранного нулевого манометра. Термолиз проводился в статических изотермических условиях при температурах $T_{\text{эксп}}$ в атмосфере аргона. Потеря массы образца (Δm , мас. %) и количества газообразных продуктов при $\sim 200^\circ\text{C}$ были определены в конце экспериментов. Объем

нагреваемой трубки не превышал 0.05 V . Соотношение $m_0/V = (0.60-3.85) \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$, где m_0 - начальный вес образца.

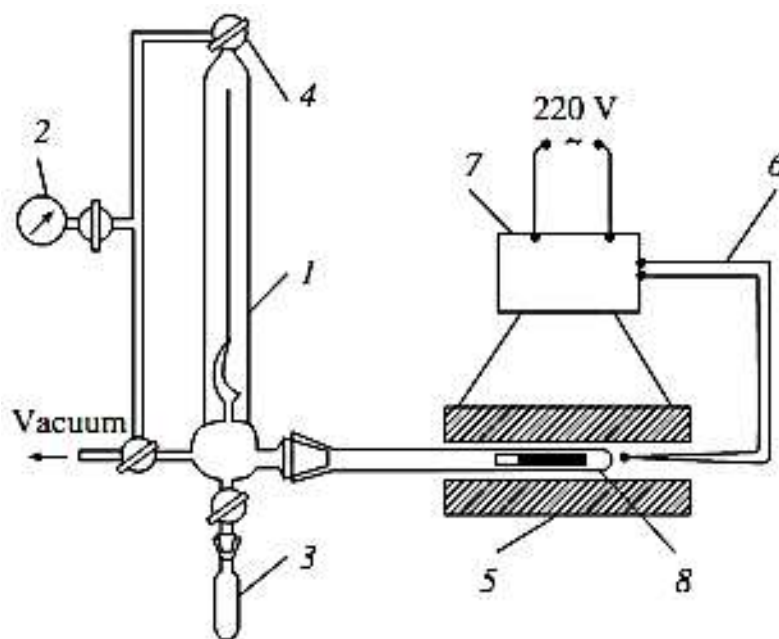


Рисунок 53 – Схема установки для кинетических исследований термоллиза исследуемых соединений: (1) реакционный сосуд, (2) вакуумметр, (3) сосуд для отбора проб газообразных продуктов, (4) вакуумный кран, (5) печь для прокаливания, (6) термопара, (7) регулятор температуры и (8) ампула с веществом

3.6 Подготовка смазочной композиции для проведения трибологических испытаний

Наноматериалы, синтезированные термоллизом МХМ, смешивали в стеклянном стакане с вазелиновым маслом и одновременно диспергировали в ультразвуковой ванне ПСБ-Галс (300 Вт, 22 кГц) в течение 40 минут для обеспечения равномерного диспергирования и хорошей стабильности суспензии. Смазочную композицию готовили с разным содержанием присадок в масле: 0.05; 0.1; 0.15; 0.3; 0.5%. Взвешенные порции (0.05 г) МХМ помещали в фарфоровый тигель и отправляли в муфельную печь на заданное количество времени.

3.7 Трибологические испытания

Исходные поверхности стального диска и роликов из стали подготавливали шлифованием и последующей полировкой наждачной бумагой № 2000, промывали дистиллированной водой, затем обезжиривали гексаном и высушивали при комнатной температуре на воздухе.

Трибологические испытания фрикционной системы проводились на торцевой машине трения (Рисунок 54, слева) типа УМТ-200 (Научно-производственный центр «Конверс-ресурс», Россия). Скорость вращения диска без нагрузки не превышает 2900 об/мин, прижимная сила испытуемых образцов находится в диапазоне от 0 до 200 кг. Узел трения представляет собой стальной диск и три стальных ролика (Рисунок 54, посередине). Геометрическая конфигурация трибо-тестирования «закрепление на диске» показана на Рисунке 54, справа. Общий диаметр плоского образца составляет 50 мм, диаметр каждого из подвижных роликов (3 шт.) составляет 8 мм (для густой смазки использовался 1 ролик диаметром 20 мм). Смазочную композицию помещали в металлическую емкость, которая крепится на резьбу с отверстием под стальной диск. Испытания проводились с чистым вазелиновым маслом, а также с добавлением наноматериала при различных нагрузках: 49, 98, 147 и 196 Н и времени прокатки стальных роликов по диску для каждой нагрузки по 30 мин. Каждый тест повторяли три раза.



Рисунок 54 – Установка для трибологических испытаний: (слева) универсальная машина трения УМТ-200; (посередине) узел трения установки; (справа) геометрическая конфигурация для трибо-тестирования

Коэффициент трения рассчитывали по формуле:

$$f = \frac{F_{\text{тр}}}{P} \quad (15)$$

где $F_{\text{тр}}$ – сила трения, Н; P – сила прижатия (или осевая нагрузка на пальцы), Н.

3.8 Методика рентгеноструктурного анализа

РСА монокристалла [Ni(Mal)(tpy)] проводили на дифрактометре Bruker SMART APEX II, оборудованном CCD детектором (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Данные по интенсивности были собраны и интегрированы с помощью программ APEX2 и SMART [176]. Была применена полуэмпирическая поправка на поглощение [177]. Структура была расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Все атомы водорода были помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены по модели «наездника» ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = nU_{\text{изо}}(\text{C})$, где $n = 1.5$ для атомов углерода метильных групп, $n = 1.2$ для остальных атомов C). Расчеты были выполнены с использованием пакета программ SHELX-2014 [178].

Основные кристаллографические данные приведены в Таблице 15.

Таблица 15 – Кристаллографические данные и данные рентгеноструктурных исследований МХМ

МХМ	[Ni(Mal)(tpy)]
Номер депонирования	CCDC-1879328
Эмпирическая формула	C ₅₀ H ₃₄ N ₆ Ni ₂ O ₈
Мол. масса по эмп. формуле	964.25
Размер кристалла, мм	0.14 x 0.09 x 0.03
Температура, К	120.0
Сингония	Моноклиная

Пространственная группа	P21/n
a, Å	13.493(5)
b, Å	18.411(7)
c, Å	16.239(6)
α , °	90
β , °	98.832(9)
γ , °	90
V, Å ³	3986(3)
Z	4
ρ (расч), Г/см ³	1.607
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	1.015
F(000)	1984
Число измеренных отражений	38056
Число независимых отражений	7823 [R(int) = 0.1721]
$2\Theta_{\min-\max}$ /°	1.683 - 25.998°
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2227
Интервалы индексов отражений	-16<=h<=16, -22<=k<=22, -20<=l<=20
Количество уточненных параметров	288
Финальные индексы R $I > 2\sigma(I)$	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1118
R (все отражения)	R1 = 0.1386, wR2 = 0.1464
Данные / ограничения / параметры	7823 / 0 / 595
Goof (все отражения)	0.963
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, е.Å ⁻³	0.771-0.617

Синтезированы систематические серии новых гетеролигандных МХМ на основе солей ненасыщенных карбоновых кислот, дополнительно лигандированных полипиридинами. Полученные соединения были охарактеризованы методом элементного анализа, ИК- спектроскопии и в части случаев методом РСА. Изучены свойства полученных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы новые систематические серии металлохелатных мономеров на основе ненасыщенных карбоксилатов (акрилатов, циннаматов, малеинатов) Cu(II), Ni(II), Co(II) и полипиридиновых лигандов (2,2'-бипиридин, 1,10-фенатролин, 4'-фенил-терпиридин). Состав, строение и свойства синтезированных металлохелатных мономеров установлены на основании результатов исследований с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

2. С помощью метода РСА показано, что Ni(II)-содержащие мономеры на основе малеиновой кислоты представляют собой одномерные координационные полимеры, в которых ион металла имеет пятикоординационную тетрагонально-пирамидальную геометрию.

3. Установлено, что температурные области термических превращений изучаемых металлохелатных мономеров включают следующие основные стадии: дегидратации (90-140°C), твердофазной полимеризации (160-190°C) и декарбоксилирования (>320°C).

4. Впервые обнаружена возможность твердофазной полимеризации мономеров на основе циннамата меди и полипиридиновых лигандов во фронтальном (автоволновом) режиме и определены кинетические характеристики этого процесса.

5. Показано, что наноструктурированные материалы, полученные на основе полученных металлохелатных мономеров методом термолиза, представляют собой наноразмерные металлические или металл-оксидные наночастицы со структурой «ядро-оболочка», стабилизированной азот-допированной полимерной матрицей.

6. Полученные наноматериалы являются эффективными антифрикционными добавками к смазочным маслам. Определены зависимости коэффициента трения от концентрации добавки и приложенной нагрузки. Предложен механизм действия наноразмерных добавок,

закрывающийся в формировании высокоэффективной трибо-пленки на поверхности фрикционного контакта.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Dzhardimalieva, G.I. Review: Recent advances in the chemistry of metal chelate monomers / G.I. Dzhardimalieva, I.E. Uflyand // J. Coord. Chem. – 2017. – V. 70. – P. 1468.
- 2 Dzhardimalieva, G.I. Metal Chelate Monomers as Precursors of Polymeric Materials / G.I. Dzhardimalieva, I.E. Uflyand // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. – 2016. – V. 26. – P. 1112.
- 3 Dzhardimalieva, G.I. Chemistry of Polymeric Metal Chelates / G.I. Dzhardimalieva, I.E. Uflyand. – Springer, Cham. – 2018. – 1020 p.
- 4 Whittell, G.R. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers / G.R. Whittell, M.D. Hager, U.S. Schubert, I. Manners // Nat. Mater. – 2011. – V. 10. – P. 176.
- 5 Помогайло, А.Д. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты / А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. – Наука, Москва, 2015. – 496 с.
- 6 Fazende, K.F. Frontal Polymerization of Deep Eutectic Solvents Composed of Acrylic and Methacrylic Acids / K.F. Fazende, M. Phachansitthi, J.D. Mota-Morales, J.A. Pojman // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2017. – V. 55. – P. 4046.
- 7 Savostyanov, V.S. Thermally initiated frontal polymerization of transition metal nitrate acrylamide complexes / V.S. Savostyanov, D.A. Kritskaya, A.N. Ponomarev, A.D. Pomogailo // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 1994. – V. 32. – P. 1201.
- 8 Kalinina, K.S. Macromolecular Acrylamide Complexes of Rhodium: Synthesis and Characterization / K.S. Kalinina, N.D. Golubeva, G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo // Macromol. Symp. – 2015. – V. 351. – P. 81.
- 9 Голубева, Н.Д. Гибридные полимер-иммобилизованные наночастицы Pd: получение и каталитические свойства / Н.Д. Голубева, Б.К. Дюсеналин, Б.С. Селенова, С.И. Помогайло, А.К. Жармагамбетова, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // Кин. кат. – 2011. – Т. 52. – С. 250.

- 10 Помогайло, А.Д. Полимер-иммобилизованные комплексы Rh, формирующиеся *in situ*: получение и каталитические свойства / А.Д. Помогайло, К.С. Калинина, Н.Д. Голубева, Г.И. Джардималиева, С.И. Помогайло, Е.И. Кнерельман, С.Г. Протасова, А.М. Ионов // Кин. катал. – 2015. – Т. 56. – С. 704.
- 11 Singh, S. Frontal polymerization of acrylamide complex with nanostructured ZnS and PbS: Their characterizations and sensing applications / S. Singh, A. Singh, B.C. Yadav, P. Tandon, S. Kumar, R.R. Yadav, S.I. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo // Sens. Actuators B: Chem. – 2015. – V. 207. – P. 460.
- 12 Uflyand, I.E. Nanomaterials Preparation by Thermolysis of Metal Chelates / I.E. Uflyand, G.I. Dzhardimalieva. – Springer, Cham. – 2018. – 549 p.
- 13 Badea, M. Some new acrylate complexes as a criterion in their selection for further co-polymerization reaction / M. Badea, R. Olar, D. Marinescu, G. Vasile // J. Therm. Anal. Calorim. – 2005. – V. 80. – P. 683.
- 14 Lehleh, A. Synthesis, structures and magnetic properties of dimeric copper and trimeric cobalt complexes supported by bridging cinnamate and chelating phenanthroline / A. Lehleh, A. Beghidja, C. Beghidja, R. Welter, M. Kurmoo // C. R. Chimie. – 2015. – V. 18. – P. 530.
- 15 Benslimane, M. Bis(cinnamato-*k*O)(1,10-phenanthroline-*k*²*N,N'*)copper(II) / M. Benslimane, Y.K. Redjel, H. Merazig, J.-C. Daran // Acta Cryst. – 2013. – V. E69. – P. m277.
- 16 Scaeteanu, G.V. Synthesis, Structural Characterization, Antimicrobial Activity, and In Vitro Biocompatibility of New Unsaturated Carboxylate Complexes with 2,2'-Bipyridine / G.V. Scaeteanu, M.C. Chifiriuc, C. Bleotu, C. Kamerzan, L. Marutescu, C.G. Daniliuc, C. Maxim, L. Calu, R. Olar, M. Badea // Molecules. – 2018. – V. 23. – P. 157.
- 17 Batool, S.S. Syntheses and structures of monomeric and dimeric ternary complexes of copper(II) with 2,2'-bipyridyl and carboxylate ligands / S.S. Batool,

S.R. Gilani, M.N. Tahir, W.T.A. Harrison // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* – 2016. – V. 642. – P. 1364.

18 Liu, P. One-dimensional Polymers Constructed with Binuclear Copper(II) α,β -Unsaturated Carboxylates Bridged by 4,4'-Bipyridine / P. Liu, Y.-Y. Wang, D.-S. Li, X.-J. Luan, S. Gao, Q.-Z. Shi // *Chin. J. Chem.* – 2005. – V. 23. – P. 204.

19 Wu, H.L. Synthesis, crystal structure and properties of manganese(II) complexes with the tripod ligand tris(2-benzimidazolmethyl)amine and α,β -unsaturated carboxylates / H.L. Wu, Y.C. Gao // *J. Coord. Chem.* – 2006. – V. 59. – P. 137.

20 Brown, K.A. An acentric parallel interpenetrated dual-ligand zinc coordination polymer from an *in situ* terminal-to-internal alkene rearrangement / K.A. Brown, D.P. Martin, R.L. La Duca // *CrystEngComm.* – 2008. – V. 10. – P. 1305.

21 Mukherjee, P.S. Structural Analyses and Magnetic Properties of 3D Coordination Polymeric Networks of Nickel(II) Maleate and Manganese(II) Adipate with the Flexible 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane Ligand / P.S. Mukherjee, S. Konar, E. Zangrando, T. Mallah, J. Ribas, N.R. Chaudhuri // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 2695.

22 Xu, C.-J. Synthesis and characterization of a Eu-containing polymer precursor featuring thenoyltrifluoroacetone and 5-acrylamido-1,10-phenanthroline / C.-J. Xu, B.-G. Li, J.-T. Wan, Z.-Y. Bu // *Spectrochim. Acta. Part A.* – 2011. – V. 82. – P. 159.

23 Zhang, X. Dual-nodal PMMA-supported Eu^{3+} -containing metallopolymer with high color-purity red luminescence / X. Zhang, Z. Zhang, L. Liu, C. Yu, X. Lu, X. Zhu, W.-K. Wong, R. A. Jones // *Inorg. Chem. Commun.* – 2015. – V. 60. – P. 51.

24 Liu, L. Single-component Eu^{3+} - Tb^{3+} - Gd^{3+} -grafted polymer with ultra-high color rendering index white-light emission / L. Liu, G. Fu, B. Li, X. Lu, W.-K. Wong, R.A. Jones // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 6762.

- 25 Jiang, J. Synthesis and characterization of an oligomeric conjugated metal-containing poly(*p*-phenylenevinylene) analogue / J. Jiang, A.C.W. Leung, M.J. MacLachlan // Dalton Trans. – 2010. – V. 39. – P. 6503.
- 26 Беганцова, Ю.Е. Циклометаллированный комплекс иридия(III) с норборнен-замещенным пиразолонатным лигандом и сополимеры на его основе. Синтез, строение, фотофизические свойства / Ю.Е. Беганцова, Л.Н. Бочкарев, М.А. Самсонов, Г.К. Фукин // Коорд. химия. – 2013. – Т. 39. – С. 547.
- 27 Paquette, J.A. Polymers containing nickel(II) complexes of Goedken's macrocycle: optimized synthesis and electrochemical characterization / J.A. Paquette, E.R. Sauve, J.B. Gilroy // Macromol. Rapid Commun. – 2015. – V. 36. – P. 621.
- 28 Yao, C.-J. Metallopolymeric Films Based on a Biscyclometalated Ruthenium Complex Bridged by 1,3,6,8-Tetra(2-pyridyl)pyrene: Applications in Near-Infrared Electrochromic Windows / C.-J. Yao, J. Yao, Y.-W. Zhong // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51. – P. 6259.
- 29 Cho, Y.-J. A detailed investigation of light-harvesting efficiency of blue color emitting divergent iridium dendrimers with peripheral phenylcarbazole units / Y.-J. Cho, K.-R. Wee, H.-J. Son, D.W. Cho, S.O. Kang // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 4510.
- 30 Tsuchida, J. Thermal solid-state polymerization of a divalent metal salt of an unsaturated carboxylic acid and the effects of additives / J. Tsuchida, Y. Saito, S. Sato, U. Yuki, S. Inayama, Y. Tatewaki, S. Okada, A. Shindo, C. Mikura, K. Fushihara, M. Yamada // Polym. J. – 2013. – V. 45. – P. 1007.
- 31 Dzhardimalieva, G.I. Preparation and Reactivity of Metal-Containing Monomers. 78. Scandium-Containing Monomers And Polymers: Synthesis, Structure and Properties / G.I. Dzhardimalieva, S.A. Semenov, E.I. Knerelman, G.I. Davydova, K.A. Kydralieva // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. – 2016. – V. 26. – P. 1441.

- 32 Pomogailo, A.D. Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways / A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva. – Springer, Dordrecht. – 2014. – 460 p.
- 33 Pomogailo, A.D. Controlled Thermolysis of Macromolecule-Metal Complexes as a Way for Synthesis of Nanocomposites / A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva // *Macromol. Symp.* – 2012. – V. 317-318. – P. 198.
- 34 Помогайло, А.Д. Реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 70. Получение и магнитные свойства металлосодержащих нанокомпозитов / А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева, А.С. Розенберг, В.А. Шершнева, М. Леонович // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 2011. – С. 1453.
- 35 Юданова, Л.И. Соли малеиновой кислоты Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) - прекурсоры для синтеза композитов металл-полимер / Л.И. Юданова, В.А. Логвиненко, Л.А. Шелудякова, Н.Ф. Юданов, П.П. Семянников, С.И. Кожемяченко, И.В. Корольков, Н.А. Рудина, А.В. Ищенко // *Ж. неорг. хим.* – 2014. – Т. 59. – С. 1420.
- 36 Юданова, Л.И. Термолиз солей малеиновой кислоты Cu(II). Синтез композитов металл-полимер // Л.И. Юданова, В.А. Логвиненко, Н.Ф. Юданов, Н.А. Рудина, А.В. Ищенко, П.П. Семянников, Л.А. Шелудякова, Н.И. Алферова // *Коорд. хим.* – 2013. – Т. 39. – С. 309.
- 37 Юданова, Л.И. Термическое разложение твердых растворов в системах кислых малеатов Fe(II), Co(II) и Ni(II) с образованием биметаллических наночастиц / Л.И. Юданова, В.А. Логвиненко, Л.А. Шелудякова, А.В. Ищенко, Н.А. Рудина // *Ж. физ. хим.* – 2017. – Т. 91. – С. 136.
- 38 Xie, H.-Z. Synthesis and crystal structure of $[Zn(H_2O)_4(C_4H_2O_4)] \cdot H_2O$ / H.-Z. Xie, Y.-Q. Zheng, K.-Q. Shou // *J. Coord. Chem.* – 2003. – V. 56. – P. 1291.
- 39 Want, B. Growth and characterization of terbium fumarate heptahydrate single crystals / B. Want, M.D. Shah // *J. Crystal Growth.* – 2014. – V. 389. – P. 39.

- 40 Shah, M.D. Dielectric characteristics and thermal behaviour of terbium fumarate heptahydrate crystals / M.D. Shah, B. Want // *Curr. Appl. Phys.* – 2015. – V. 15. – P. 64.
- 41 Bora, S.J. Synthesis and properties of a few 1-D cobaltous fumarates / S.J. Bora, B.K. Das // *J. Solid State Chem.* – 2012. – V. 192. – P. 93.
- 42 Bora, S.J. Synthesis, structure and properties of a fumarate bridged Ni(II) coordination polymer / S.J. Bora, B.K. Das // *J. Mol. Struct.* – 2011. – V. 999. – P. 83.
- 43 Ionashiro, E.Y. Thermal behaviour of fumaric acid, sodium fumarate and its compounds with light trivalent lanthanides in air atmosphere / E.Y. Ionashiro, F.J. Caires, A.B. Siqueira, L.S. Lima, C.T. Carvalho // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2012. – V. 108. – P. 1183.
- 44 Alves, F.S. Thermoanalytical study of heavier trivalent lanthanides fumarates / F.S. Alves, L.H. Bembo, F.J. Caires, E.Y. Ionashiro // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2013. – V. 113. – P. 739.
- 45 Téllez-López, A. Modification of the structure and magnetic properties of fumarato-bridged Mn coordination polymers through different dimethyl-2,2'-bipyridine co-ligands / A. Téllez-López, V. Sánchez-Mendieta, J. Jaramillo-Garcia, L.D. Rosales-Vázquez, I. Garcia-Orozco, R.A. Morales-Luckie, R. Escudero, F. Morales-Leal // *Transition Met. Chem.* – 2016. – V. 41. – P. 879.
- 46 Шершнеv, В.А. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 72. Получение, структура и свойства мономерных и полимерных ацетиленкарбоксилатов металлов и нанокмполитов на их основе / В.А. Шершнеv, Г.И. Джардималиева, Д.П. Кирюхин, В.А. Жорин, А.Д. Помогайло // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 2013. – С. 1649.
- 47 Волкова, Н.Н. Механохимическое разрушение кристаллогидратов ацетилендикарбоксилатов кобальта и цинка при дегидратации / Н.Н. Волкова, Г.И. Джардималиева, Б.Э. Крисюк, Н.В. Чуканов, В.А. Шершнеv, Г.В. Шилов // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 2016. – С. 2025.

- 48 Чернов, И.А. Диэлектрическая спектроскопия *in situ*. Термическая полимеризация акрилатов кобальта(II) и никеля(II) / И.А. Чернов, Г.Ф. Новиков, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // Высокомол. соед. Сер. А. – 2007. – Т. 49. – С. 428.
- 49 Galwey, A.K. Solid state reaction kinetics, mechanisms and catalysis: a retrospective rational review / A.K. Galwey // Reac. Kinet. Mech. Cat. – 2015. – V. 114. – P. 1.
- 50 Nakashima, S. Polymerization of a divalent metal salt of an unsaturated carboxylic acid stimulated by ion exchange with a metal salt of fatty acids / S. Nakashima, Y. Tatewaki, S. Okada, H. Nagakura, A. Shindo, C. Mikura, K. Shiga, K. Terakawa, M. Yamada // Polym. J. – 2016. – V. 48. – P. 855.
- 51 Розенберг, А.С. Структурная организация и термические превращения комплексов Ni(II) различной природы как прекурсоров металлополимерных нанокмозитов / А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева, Н.В. Чуканов, А.Д. Помогайло // Колл. ж. – 2005. – Т. 67. – С. 57.
- 52 Джардималиева, Г.И. Металлосодержащие наночастицы со структурой ядро-полимерная оболочка / Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло, Н.Д. Голубева, С.И. Помогайло, О.С. Рощупкина, Г.Ф. Новиков, А.С. Розенберг // Колл. ж. – 2011. – Т. 73. – С. 457.
- 53 Помогайло, А.Д. Гафнийсодержащие нанокмозиты / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева, А.М. Бочкин, С.И. Помогайло, Н.Д. Голубева, В.М. Грищенко // Неорг. матер. – 2006. – Т. 42. – С. 164.
- 54 Pomogailo, A.D. Kinetics and Mechanism of *in situ* Simultaneous Formation of Metal Nanoparticles in Stabilizing Polymer Matrix / A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, A.S. Rozenberg, D.N. Muraviev // J. Nanopart. Res. – 2003. – V. 5. – P. 497.
- 55 Pomogailo, A.D. The Topographic Peculiarities of the Formation of Nanosized Particles from Metallopolymers / A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, A.S. Rosenberg // Acta Phys. Polonica A. – 2002. – V. 102. – P. 135.

- 56 Семенов, С.А. Синтез и термические превращения ненасыщенных дикарбоксилатов кобальта(II) – прекурсоров металлополимерных нанокомпозитов / С.А. Семенов, Д.В. Дробот, В.Ю. Мусатова, А.С. Пронин, А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева, В.И. Попенко // Ж. неорг. хим. – 2015. – Т. 60. – С. 991.
- 57 Мусатова, В.Ю. Синтез и термические превращения ненасыщенных дикарбоксилатов никеля(II) – прекурсоров металлополимерных нанокомпозитов / В.Ю. Мусатова, С.А. Семенов, Д.В. Дробот, А.С. Пронин, А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева, В.И. Попенко // Ж. неорг. хим. – 2016. – Т. 61. – С. 1168.
- 58 Shershnev, V.A. Synthesis and Characteristics of Acetylenedicarboxylic Acid Salts as Precursors for Obtaining of Nanocomposites / V.A. Shershnev, G.V. Shilov, G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo, M. Izydorzak, M. Leonowicz // Macromol. Symp. – 2012. – V. 317-318. – P. 180.
- 59 Логвиненко, В.А. Синтез композитов термолизом солей карбоновых кислот / В.А. Логвиненко, Н.Ф. Юданов, Г.Н. Чехова, Ю.Г. Кригер, Л.И. Юданова, Н.А. Рудина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – Т. 8. – С. 171.
- 60 Mohamed, M.A. Non-isothermal decomposition of cadmium itaconate monohydrate in different atmospheres / M.A. Mohamed, S.A. Halawy // J. Anal. Appl. Pyrol. – 2002. – V. 65. – P. 287.
- 61 Shi, H.Y. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with strong, tunable and stable visible light emission by solid-state transformation of Zn(II)-organic coordination polymers / H.Y. Shi, B. Deng, S.L. Zhong, L. Wang, A.W. Xu // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21. – P. 12309.
- 62 Dallas, P. Silver nanoparticles and graphitic carbon through thermal decomposition of a silver/acetylenedicarboxylic salt / P. Dallas, A.B. Bourlinos, P. Komninou, M. Karakassides, D. Niarchos // Nanoscale Res. Lett. – 2009. – V. 4. – P. 1358.

- 63 Zotti, A. Fabrication and characterization of metal-core carbon-shell nanoparticles filling an aeronautical composite matrix / A. Zotti, A. Borriello, S. Zuppolini, V. Antonucci, M. Giordano, A.D. Pomogailo, V.A. Lesnichaya, N.D. Golubeva, A.N. Bychkov, G.I. Dzhardimalieva, M. Zarrelli // *Eur. Polym. J.* – 2015. – V. 71. – P. 140.
- 64 Pomogailo, A.D. Metallopolymer Nanocomposites / A.D. Pomogailo, V.N. Kestelman. – Springer, Heidelberg, 2005. – 563 p.
- 65 Максимов, Е.И. Макрокинетические особенности реакций радикальной полимеризации / Е.И. Максимов // *Докл. АН СССР.* – 1970. – Т. 191. – С. 1091.
- 66 Чечило, Н.М. О явлении распространения фронта полимеризации / Н.М. Чечило, Р.Ю. Хвиливитский, Н.С. Ениколопян // *Докл. АН СССР.* – 1972. – Т. 204. – P. 1180.
- 67 Pojman, J.A. *Polymer Science: A Comprehensive Reference Vol. 4* / Eds. K. Matyjaszewski, M. Möller. – Elsevier, Amsterdam. – 2012. – P. 957.
- 68 Rassu, M. Semi-Interpenetrating Polymer Networks of Methyl Cellulose and Polyacrylamide Prepared by Frontal Polymerization / M. Rassu, V. Alzari, D. Nuvoli, L. Nuvoli, D. Sanna, V. Sanna, G. Malucelli, A. Mariani // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2017. – V. 55. – P. 1268.
- 69 Du, X.-Y. Facile Synthesis of Self-Healing Gel Via Magnetocaloric Bottom-Ignited Frontal Polymerization / X.-Y. Du, S.-S. Liu, C.-F. Wang, G. Wu, S. Chen // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2017. – V. 55. – P. 2585.
- 70 Sanna, D. β -Cyclodextrin-Based Supramolecular Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogels Prepared by Frontal Polymerization / D. Sanna, V. Alzari, D. Nuvoli, L. Nuvoli, M. Rassu, V. Sanna, A. Mariani // *Carbohydr. Polym.* – 2017. – V. 166. – P. 249.
- 71 Hennessy, M.G. Controlling Frontal Photopolymerization with Optical Attenuation and Mass Diffusion / M.G. Hennessy, A. Vitale, O.K. Matar, J.T. Cabral // *Phys. Rev. E.* – 2015. – V. 91. – P. 062402.

- 72 Vitale, A. A Unified Approach for Patterning Via Frontal Photopolymerization / A. Vitale, M.G. Hennessy, O.K. Matar, J.T. Cabral // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 6118.
- 73 Purnama, A.R. Coarse-Grained Models for Frontal Photopolymerization with Evolving Conversion Profile / A.R. Purnama, M.G. Hennessy, A. Vitale, J.T. Cabral // *Polym. Int.* – 2017. – V. 66. – P. 752.
- 74 Lewis, L.L. New Insight into Isothermal Frontal Polymerization Models: Wiener's Method to Determine the Diffusion Coefficients for High Molecular-Weight Poly(Methyl Methacrylate) with Neat Methyl Methacrylate / L.L. Lewis, K.N. Massey, E.R. Meyer, J.R. McPherson, J.S. Hanna // *Optics Lasers Eng.* – 2008. – V. 46. – P. 900.
- 75 Иванов, В.В. Эффективность полимерного ингибитора при полимеризации метилметакрилата во фронтальном режиме / В.В. Иванов, В.П. Мельников, Е.В. Стегно // *Химическая физика.* – 2012. – Т. 31. – С. 64.
- 76 Robertson, I.D. Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites via frontal polymerization / I.D. Robertson, M. Yourdkhani, P.J. Centellas, J.E. Aw, D.G. Ivanoff, E. Goli, E.M. Lloyd, L.M. Dean, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, S.R. White // *Nature.* – 2018. – V. 557. – P. 223.
- 77 Nuvoli, D. Synthesis and characterization of functionally gradient materials obtained by frontal polymerization / D. Nuvoli, V. Alzari, J.A. Pojman, V. Sanna, A. Ruiu, D. Sanna, G. Malucelli, A. Mariani // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7. – P. 3600.
- 78 Scognamillo, S. Frontal cationic curing of epoxy resins / S. Scognamillo, C. Bounds, M. Luger, A. Mariani, J.A. Pojman // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2010. – V. 48. – P. 2000.
- 79 Помогайло, А.Д. Успехи и проблемы фронтальной полимеризации металлосодержащих мономеров / А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева // *Высокомолек. соедин., А.* – 2004. – Т. 48. – С. 437.
- 80 Dzhardimalieva, G.I. Frontal polymerization of metal-containing monomers as a way for the synthesis of polymer nanocomposites / G.I. Dzhardimalieva,

- N.D. Golubeva, A.D. Pomogailo // *Solid State Phenomena*. – 2003. – V. 94. – P. 323.
- 81 Dzhardimalieva, G.I. Frontal polymerization of metal-containing monomers: A topical review / G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo, V.A. Volpert // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2002. – V. 12. – P. 1.
- 82 Закиев, С.Е. Нетепловая модель тепловой фронтальной полимеризации металлосодержащих мономеров / С.Е. Закиев, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // *Высокомол. соед. Сер. А*. – 2017. – Т. 59. – С. 162.
- 83 Barelko, V.V. The autowave modes of solid phase polymerization of metal-containing monomers in two- and three-dimensional fiberglass-filled matrices / V.V. Barelko, A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, S.I. Evstratova, A.S. Rozenberg, I.E. Uflyand // *Chaos*. – 1999. – V. 9. – P. 342.
- 84 Pomogailo, A.D. Hybrid Polymer-Immobilized Nanosized Pd Catalysts for Hydrogenation Reaction Obtained via Frontal Polymerization / A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva // *J. Catal.* – 2013. – V. 2013. – P. Article ID 276210.
- 85 Джардималиева, Г.И. Реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 66. Гидрирование нитропроизводных толуола в присутствии гибридных полимер-иммобилизованных наночастиц Pd / Г.И. Джардималиева, В.Г. Дорохов, Н.Д. Голубева, С.И. Помогайло, А.М. Ляхович, В.И. Савченко, А.Д. Помогайло // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 2009. – С. 2007.
- 86 Sówka, E. Formation of cobalt nanoparticles in inorganic matrix by frontal polymerisation and thermolysis of metal-containing monomers / E. Sówka, M. Leonowicz, J. Kaźmierczak, A. Ślawska-Waniewska, A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva // *Physica B: Cond. Matter*. – 2006. – V. 384. – P. 282.
- 87 Maciejewska, E. Intermatrix Synthesis of Magnetic Nanocrystals by Frontal Polymerization and Subsequent Pyrolysis of Iron Containing Monomer / E. Maciejewska, M. Leonowicz, A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva // *IEEE Trans. Magn.* – 2008. – V. 44. – P. 2764.

- 88 Goli, E. Frontal Polymerization of Dicyclopentadiene: A Numerical Study / E. Goli, I.D. Robertson, P.H. Geubelle, J.S. Moore // *J. Phys. Chem. B.* – 2018. – V. 122. – P. 4583.
- 89 Robertson, I.D. Rapid Stiffening of a Microfluidic Endoskeleton via Frontal Polymerization / I.D. Robertson, H.L. Hernandez, S.R. White, J.S. Moore // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – V. 6. – P. 18469.
- 90 Urdiales, E. Linear stability analysis of spherically propagating thermal frontal polymerization waves / E. Urdiales, V.A. Volpert // *J. Eng. Mathem.* – 2011. – V. 71. – P. 279.
- 91 Холпанов, Л.П. Моделирование фронтальной полимеризации с учетом фазовых переходов во фронте реакции / Л.П. Холпанов, С.Е. Закиев, А.Д. Помогайло // *Докл. Акад. наук.* – 2004. – Т. 395. – С. 211.
- 92 Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology // Eds. M. Mishra, Y. Yagci. – CRC Press, Boca Raton. – 2008. – 750 p.
- 93 Давтян, С.П. Об основных приближениях в теории фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров / С.П. Давтян, А.А. Берлин, А.О. Тоноян // *Усп. хим.* – 2010. – Т. 79. – С. 234.
- 94 Spade, C.A. On the steady-state approximation in thermal free radical frontal polymerization / C.A. Spade, V.A. Volpert // *Chem. Eng. Sci.* – 2002. – V. 55. – P. 641.
- 95 Tribocatalysis, Tribochemistry, and Tribocorrosion / Eds. C. Kajdas, K. Hiratsuka. – CRC Press, Pan Stanford. – 2018. – 322 p.
- 96 Kong, L. Preparation, characterization and tribological mechanism of nanofluids / L. Kong, J. Sun, Y. Bao // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 12599.
- 97 Peña-Parás, L.L. Handbook of Ecomaterials / L.L. Peña-Parás, D. Maldonado-Cortés, J. Taha-Tijerina, eds. L.M. Torres-Martínez, O. Kharissova, B. Kharisov. – Springer, Cham. – 2019. – 3774 p.

- 98 Ali, M.K.A. Improving the Tribological Behavior of Internal Combustion Engines Via the Addition of Nanoparticles to Engine Oils / M.K.A. Ali, H. Xianjun // *Nanotechnol. Rev.* – 2015. – V. 4. – P. 347.
- 99 Zhang, S.-W. Green tribology: Fundamentals and future development / S.-W. Zhang // *Friction.* – 2013. – V. 1. – P. 186.
- 100 Kotia, A. Thermophysical and tribological properties of nanolubricants: A review / A. Kotia, P. Rajkhowa, G.S. Rao, S.K. Ghosh // *Heat Mass Transfer.* – 2018. – V. 54. – P. 3493.
- 101 Ali, M.K.A. Improving the Tribological Characteristics of Piston Ring Assembly in Automotive Engines Using Al₂O₃ and TiO₂ Nanomaterials as Nano-Lubricant Additives / M.K.A. Ali, H. Xianjun, L. Mai, C. Qingping, R.F. Turkson, C. Bicheng // *Tribol. Int.* – 2016. – V. 103. – P. 540.
- 102 Alahmer, A. Influence of Using Emulsified Diesel Fuel on the Performance and Pollutants Emitted from Diesel Engine / A. Alahmer // *Energy Convers. Manag.* – 2013. – V. 73. – P. 361.
- 103 Xie, H. Lubrication performance of MoS₂ and SiO₂ nanoparticles as lubricant additives in magnesium alloy-steel contacts / H. Xie, B. Jiang, J. He, X. Xia, F. Pan // *Tribol. Int.* – 2016. – V. 93. – P. 63.
- 104 Dai, W. Roles of nanoparticles in oil lubrication / W. Dai, B. Kheireddin, H. Gao, H. Liang // *Tribol. Int.* – 2016. – V. 102. – P. 88.
- 105 Padgurskas, J. Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles / J. Padgurskas, R. Rukuiza, I. Prosycevas, R. Kreuvaitis // *Tribol. Int.* – 2013. – V. 60. – P. 224.
- 106 Borda, F.L.G. Experimental investigation of the tribological behavior of lubricants with additive containing copper nanoparticles / F.L.G. Borda, S.J. R. de Oliveira, L.M.S.M. Lazaro, A.J.K. Leiróz // *Tribol. Int.* – 2018. – V. 117. – P. 52.
- 107 Garg, P. Investigating Efficacy of Cu Nano-Particles as Additive for Bio-Lubricants / P. Garg, A. Kumar, G.D. Thakre, P.K. Arya, A.K. Jain // *Macromol. Symp.* – 2017. – V. 376. – P. 1700010.

- 108 Li, Y. Study on the tribological behaviors of copper nanoparticles in three kinds of commercially available lubricants / Y. Li, T.T. Liu, Y. Zhang, P. Zhang, S. Zhang // *Ind. Lubr. Tribol.* – 2018. – V. 70. – P. 519.
- 109 Bhaumik, S. Analyses of Anti-wear and Extreme Pressure Properties of Castor Oil with Zinc Oxide Nano Friction Modifiers / S. Bhaumik, R. Maggirwar, S. Datta, S.D. Pathak // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 449. – P. 277.
- 110 Essa, F.A. Improved Friction and Wear of M50 Steel Composites Incorporated with ZnO as a Solid Lubricant with Different Concentrations Under Different Load / F.A. Essa, Q. Zhang, X. Huang, A.M.M. Ibrahim, M.K.A. Ali, M.A.A. Abdelkareem, A. Elagouz // *J. Mater. Eng. Perform.* – 2017. – V. 26. – P. 4855.
- 111 Ingole, S. Tribological Behavior of Nano TiO₂ as an Additive in Base Oil / S. Ingole, A. Charanpahari, A. Kakade, S.S. Umare, D.V. Bhatt, J. Menghani // *Wear.* – 2013. – V. 301. – P. 776.
- 112 Ran, X. Effect of particle concentration on tribological properties of ZnO nanofluids / X. Ran, X. Yu, Q. Zou // *Tribol. Trans.* – 2017. – V. 60. – P. 154.
- 113 Wu, L. Tribological properties of oleic acid-modified zinc oxide nanoparticles as the lubricant additive in poly-alpha olefin and diisooctyl sebacate base oils / L. Wu, Y. Zhang, G. Yang, S. Zhang, L. Yu, P. Zhang // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 69836.
- 114 Alves, S.M. Nanolubrication Mechanisms: Influence of Size and Concentration of CuO Nanoparticles / S.M. Alves, V. Silva e Mello, A. Sinatora // *Mater. Perform. Character.* – 2018. – V. 7. – P. 20170064.
- 115 Peña-Parás, L. Effect of CuO and Al₂O₃ nanoparticle additives on the tribological behavior of fully formulated oils / L. Peña-Parás, J. Taha-Tijerina, L. Garza, D. Maldonado-Cortés, R. Michalczewski, C. Lapray // *Wear.* – 2015. – V. 332-333. – P. 1256.
- 116 Luo, T. Tribology properties of Al₂O₃/TiO₂ nanocomposites as lubricant additives / T. Luo, X. Wei, H. Zhao, G. Cai, X. Zheng // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – P. 10103.

- 117 Ali, M.K.A. Fuel Economy in Gasoline Engines Using $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanomaterials as Nanolubricant Additives / M.K.A. Ali, P. Fuming, H.A. Younus, M.A.A. Abdelkareem, F.A. Essa, A. Elagouz, H. Xianjun // *Appl. Energy*. – 2018. – V. 211. – P. 461.
- 118 Kumar, N. One-pot synthesis and first-principles elasticity analysis of polymorphic MnO_2 nanorods for tribological assessment as friction modifiers / N. Kumar, S. Bhaumik, A. Sen, A.P. Shukla, S.D. Pathak // *RSC Adv*. – 2017. – V. 7. – P. 34138.
- 119 Spear, J.C. 2D-nanomaterials for controlling friction and wear at interfaces / J.C. Spear, B.W. Ewers, J.D. Batteas // *Nano Today*. – 2015. – V. 10. – P. 301.
- 120 Flores-Castañeda, M. Bismuth nanoparticles synthesized by laser ablation in lubricant oils for tribological tests / M. Flores-Castañeda, E. Camps, M. Camacho-López, S. Muhl, E. García, M. Figueroa // *J. Alloys Compd*. – 2015. – V. 643. – P. S67.
- 121 Gonzalez-Rodriguez, P. Tribochemistry of Bismuth and Bismuth Salts for Solid Lubrication / P. Gonzalez-Rodriguez, K.J.H. Van Den Nieuwenhuijzen, W. Lette, D.J. Schipper, J.E. Ten Elshof // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2016. – V. 8. – P. 7601.
- 122 Scherge, M. Multi-Phase Friction and Wear Reduction by Copper Nanoparticles / M. Scherge, R. Böttcher, D. Kürten, D. Linsler // *Lubricants*. – 2016. – V. 4. – P. 36.
- 123 Wang, X.L. Study on antiwear and repairing performances about mass of nano-copper lubricating additives to 45 Steel / X.L. Wang, Y.L. Yin, G.N. Zhang, W.Y. Wang, K.K. Zhao // *Phys. Procedia*. – 2013. – V. 50. – P. 466.
- 124 Wang, J. The synthesis and tribological characteristics of triangular copper nanoplates as a grease additive / J. Wang, X. Guo, Y. He, M. Jiang, R. Sun // *RSC Adv*. – 2017. – V. 7. – P. 40249.
- 125 Asrul, M. Tribological properties and lubricant mechanism of Nanoparticle in Engine Oil / M. Asrul, N.W.M. Zulkifli, H.H. Masjuki, M.A. Kalam // *Procedia Eng*. – 2013. – V. 68. – P. 320.

- 126 Azman, N.F. Investigation of tribological properties of CuO/palm oil nanolubricant using pin-on-disc tribotester / N.F. Azman, S. Samion, M.N.H. Mat Sot // *Green Mater.* – 2018. – V. 6. – P. 30.
- 127 Alves, S.M. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions / S.M. Alves, B.S. Barros, M.F. Trajano, K.S.B. Ribeiro, E. Moura // *Tribol. Int.* – 2013. – V. 65. – P. 28.
- 128 Gupta, R.N. Friction and Wear of Nanoadditive-Based Biolubricants in Steel-Steel Sliding Contacts: A Comparative Study / R.N. Gupta, A.P. Harsha // *J. Mater. Eng. Perform.* – 2018. – V. 27. – P. 648.
- 129 Qi, M. Evolution of the mechanical and tribological properties of DLC thin films doped with low-concentration hafnium on 316L steel / M. Qi, J. Xiao, C. Gong, A. Jiang, Y. Chen // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2018. – V. 51. – P. 025301.
- 130 Rahmati, B. Morphology of surface generated by end milling AL6061-T6 using molybdenum disulfide (MoS_2) nanolubrication in end milling machining / B. Rahmati, A.A. Sarhan, M. Sayuti // *J. Clean Prod.* – 2014. – V. 66. – P. 685.
- 131 Gulzar, M. Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives / M. Gulzar, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, M. Varman, N.W.M. Zulkifli, R.A. Mufti, R. Zahid // *J. Nanopart. Res.* – 2016. – V. 18. – P. 223.
- 132 Ali, M.K.A. Friction and Wear Reduction Mechanisms of the Reciprocating Contact Interfaces Using Nanolubricant Under Different Loads and Speeds / M.K.A. Ali, H. Xianjun, F. Essa, M.A.A. Abdelkareem, A. Elagouz, S.W. Sharshir // *J. Tribol.* – 2018. – V. 140. – P. 051606.
- 133 Turkson, R.F. Modeling and Multi-Objective Optimization of Engine Performance and Hydrocarbon Emissions Via the Use of a Computer Aided Engineering Code and the NSGAI Genetic Algorithm / R.F. Turkson, F. Yan, M.K.A. Ali, B. Liu, J. Hu // *Sustainability.* – 2016. – V. 8. – P. 72.
- 134 Gustavsson, F. Diverse Mechanisms of Friction Induced Self-Organisation Into a Low-Friction Material – An Overview of WS_2 Tribofilm Formation / F. Gustavsson, S. Jacobson // *Tribol. Int.* – 2016. – V. 101. – P. 340.

- 135 Kheireddin, B.A. Inorganic nanoparticle-based ionic liquid lubricants / B.A. Kheireddin, W. Lu, I.-C. Chen, M. Akbulut // *Wear*. – 2013. – V. 303. – P. 185.
- 136 Помогайло, А.Д. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов / А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. – Москва: Физматлит. – 2009. – 400 с.
- 137 Pomogailo, A.D. Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites / A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, V.N. Kestelman // Springer, Heidelberg. – 2010. – 306 p.
- 138 Джардималиева, Г.И. Макромолекулярные карбоксилаты металлов / Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77. – С. 270.
- 139 Помогайло, А.Д. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокompозитов / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80. – С. 272.
- 140 Badea, M. Thermal behaviour of new biological active cadmium mixed ligands complexes / M. Badea, R. Olar, D. Marinescu, V. Lazar, C. Chifiriuc, G. Vasile // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2009. – V. 97. – P. 781.
- 141 Badea, M. Thermal behavior of some new complexes bearing ligands with polymerisable groups // M. Badea, R. Olar, D. Marinescu, G. Vasile // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2006. – V. 85. – P. 285.
- 142 Uflyand, I.E. Polymers containing metal chelate units. IV. Immobilised complexes of transition metal acrylates with 2,2'-dipyridyl and 1,10-phenanthroline / I.E. Uflyand, I.V. Kokoreva, A.G. Starikov, V.N. Sheinker, A.D. Pomogailo // *React. Polym.* – 1989. – V. 11. – P. 221.
- 143 Uflyand, I.E. Metal-containing monomers. Part 2. Preparation of polytetrafluoroethylene-grafted copper(II) chelate polymers and their use as lubricants / I.E. Uflyand, I.V. Kokoreva, V.N. Sheinker, A.S. Kuzharov // *Transit. Met. Chem.* – 1992. – V. 17. – P. 360.
- 144 Уфлянд, И.Е. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 11. Комплексы акрилатов никеля (II), кобальта(II), хрома(III) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином / И.Е.

Уфлянд, И.В. Кокорева, А.Г. Стариков, В.Н. Шейнкер, А.Д. Помогайло // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1989. – С. 2468.

145 Cai, T.J. Crystal structure of chloro(acrylato-O,O')bis(1,10-phenanthroline-N,N')-cadmium(II), $\text{CdCl}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ / T.J. Cai, W.-J. Jiang, Z.-S. Peng, Y.-F. Long, Q. Deng // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. – 2006. – V. 221. – P. 231.

146 Huang, D.W. Effects of caffeic acid and cinnamic acid on glucose uptake in insulin-resistant mouse hepatocytes / D.W. Huang, S.Ch. Shen, J.S.B. Wu // J. Agric. Food Chem. – 2009. – V. 57. – P. 7687.

147 Deacon, G.B. Synthesis and Characterisation of Rare Earth Complexes Supported by *para*-Substituted Cinnamate Ligands / G.B. Deacon, M. Forsyth, P.C. Junk, S.G. Leary, W.W. Lee // Z. Anorg. Allgem. Chem. – 2009. – V. 635. – P. 833.

148 Takeda, Y. Morroniside cinnamic acid conjugate as an anti-inflammatory agent / Y. Takeda, N. Tanigawa, F. Sunghwa, M. Ninomiya, M. Hagiwara, K. Matsushita, M. Koketsu // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2010. – V. 20. – P. 4855.

149 De, P. Cinnamic acid derivatives as anticancer agents - a review / P. De, M. Baltas, F. Bedos-Belval // Curr. Med. Chem. – 2011. – V. 18. – P. 1672.

150 Blin, F. The corrosion inhibition mechanism of new rare earth cinnamate compounds — Electrochemical studies / F. Blin, P. Koutsoukos, P. Klepetsianis, M. Forsyth // Electrochim. Acta. – 2007. – V. 52. – P. 6212.

151 Aragón-Muriel, A. Dual investigation of lanthanide complexes with cinnamate and phenylacetate ligands: Study of the cytotoxic properties and the catalytic oxidation of styrene / A. Aragón-Muriel, M. Camprubí-Robles, E. González-Rey, A. Salinas-Castillo, A. Rodríguez-Diéguez, S. Gómez-Ruiz, D. Polo-Cerón // Polyhedron. – 2014. – V. 80. – P. 117.

152 Alberto, A.-M. Synthesis, characterization, thermal behavior, and antifungal activity of La(III) complexes with cinnamates and 4-methoxyphenylacetate / A.-M. Alberto, P.-C. Dorian // J. Rare Earths. – 2013. – V. 31. – P. 1106.

- 153 Shi, H. Corrosion protection of aluminium alloy 2024-T3 in 0.05 M NaCl by cerium cinnamate / H. Shi, E.-H. Han, F. Liu // *Corrosion Sci.* – 2011. – V. 53. – P. 2374.
- 154 Dzhardimalieva, G.I. Design and synthesis of coordination polymers with chelated units and their application in nanomaterials science / G.I. Dzhardimalieva, I.E. Uflyand // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 42242.
- 155 Юданова, Л.И. Синтез, структурное и термоаналитическое исследование бималеатов переходных металлов и их твердых растворов / Л.И. Юданова, В.А. Логвиненко, Л.А. Шелудякова, Н.Ф. Юданов, Г.Н. Чехова, Н.И. Алферова, В.И. Алексеев, П.П. Семянников, В.И. Лисойван // *Ж. неорг. хим.* – 2008. – Т. 53. – С. 1559.
- 156 Поролло, Н.П. Синтез и реакционная способность металлосодержащих мономеров. 47. Синтез и структура солей непердельных дикарбоновых кислот / Н.П. Поролло, З.Г. Алиев, Г.И. Джардималиева, И.Н. Ивлева, И.Е. Уфлянд, А.Д. Помогайло, Н.С. Ованесян // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 1997. – С. 375.
- 157 Розенберг, А.С. Реакционная способность металлосодержащих мономеров. 48. Термические превращения малеината кобальта(II) / А.С. Розенберг, Е.И. Александрова, Н.П. Ивлева, Г.И. Джардималиева, А.В. Раевский, О.И. Колесова, И.Е. Уфлянд, А.Д. Помогайло // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 1998. – С. 265.
- 158 Khullar, S. Non-hydrothermal synthesis, structural characterization and thermochemistry of water soluble and neutral coordination polymers of Zn(II) and Cd(II): precursors for the submicron-sized crystalline ZnO/CdO / S. Khullar, S.K. Mandal // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 39204.
- 159 Семенов, С.А. Термическое разложение ненасыщенных дикарбоксилатов никеля(II) / С.А. Семенов, В.Ю. Мусатова, Д.В. Дробот, Г.И. Джардималиева // *Ж. неорг. химии.* – 2018. – Т. 63. – С. 1195.
- 160 Uhrinová, A. [Ni(bpy)(mal)(H₂O)₃]·H₂O and [Ni(4,4'-dmbpy)(mal)(H₂O)₃]·1.5H₂O: syntheses, crystal structures, magnetic properties, and computational study of stacking interactions / A. Uhrinová, J. Kuchár, A.

- Orendáčová, M. Pitoňák, J. Federič, J. Noga, J. Černák // *J. Coord. Chem.* – 2017. – V. 70. – P. 2999.
- 161 Pavlová, A. Bis(2,2'-bipyridine- κ^2 N,N')(maleato- κ^2 O1,O1')nickel(II) 7.34-hydrate / A. Pavlová, J. Černák, K. Harm. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* – 2008. – V. 62. – P. m1536.
- 162 Li, M. Triaqua(2,2'-bipyridine)maleatonickel(II) monohydrate / M. Li, X. Fu, C. Wang // *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* – 2006. – V. 62. – P. m865.
- 163 Wiehl, L. Crystal structure of triaqua-1,10-phenanthroline-nickel(II) maleate dihydrate, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / L. Wiehl, J. Schreuer, E. Haussühl // *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* – 2008. – V. 223. – P. 82.
- 164 Zheng, Y.-Q. Self-assemblies of Ni(II) with phenanthroline and maleate anions: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) and $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})\text{L}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) with H_2L = maleic acid / Y.-Q. Zheng, J.-L. Lin, Z.-P. Kong, B.-Y. Chen // *J. Chem. Crystallogr.* – 2002. – V. 32. – P. 399.
- 165 Addison, A.W. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate / A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G.C. Verschoor // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1984. – P. 1349.
- 166 Gorczyński, A. New complexes of 6,6''-dimethyl-2,2':6',2''-terpyridine with Ni(II) ions: Synthesis, structure and magnetic properties / A. Gorczyński, M. Wałęsa-Chorab, M. Kubicki, M. Korabik, V. Patroniak // *Polyhedron.* – 2014. – V. 77. – P. 17.
- 167 Fu, W.-W. Synthesis, crystal structure and magnetic property of a Ni(II) complex with 4'-(4-methoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine / W.-W. Fu, J.-R. Shen, Z.-Q. Tang, Y.-Q. Peng, Q. Yi // *Inorg. Nano-Met. Chem.* – 2017. – V. 47. – P. 1664.
- 168 Zhang, C.-P. A Five-Coordinate Nickel(II) Fluoroalkyl Complex as a Precursor to a Spectroscopically Detectable Ni(III) Species / C.-P. Zhang, H.

- Wang, A. Klein, C. Biewer, K. Stirnat, Y. Yamaguchi, L. Xu, V. Gomez-Benitez, D. A. Vicic // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 8141.
- 169 Jenkins, R. *Chemical Analysis: Introduction to X-ray Powder Diffractometry* / R. Jenkins, R. L. Snyder. - Wiley, New York. – 1996. – 403 p.
- 170 Юданова, Л.И. Синтез композита медь/полимер термолизом сукцината Cu(II) / Л.И. Юданова, В.А. Логвиненко, Н.Ф. Юданов, Н.А. Рудина, А.В. Ищенко, П.П. Семянников, Л.А. Шелудякова, Н.И. Алферова, И.В. Корольков // *Неорг. матер.* – 2014. – Т. 50. – С. 1022.
- 171 Dzhardimalieva, G.I. Macromolecule – Metal complexes based on salts of unsaturated mono- and dicarboxylic acids: Synthesis and characterization / G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogailo // *Macromol. Symp.* – 1998. – V. 131. – P. 19.
- 172 Magonov, S.N. *Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis* / S.N. Magonov, M.-H. Whangbo. - Wiley, Weinheim. – 2008. – 323 p.
- 173 Janus, J. Surface roughness and morphology of three nanocomposites after two different polishing treatments by a multitechnique approach / J. Janus, G. Fauxpoint, Y. Arntz, H. Pelletier, O. Etienne // *Dent. Mater.* – 2010. – V. 26. – P. 416.
- 174 Ильин, А.П. Влияние суспензии «моторное масло + смесь нанопорошков меди и никеля» на трибологические свойства пары трения «углеродистая сталь – низколегированная сталь» / А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, С.В. Рихерт // *Известия Томского политехнического университета.* – 2004. – Т. 307. – P. 77.
- 175 Александрова, Е.И. Получение и реакционная способность металлосодержащих мономеров. Сообщение 27. Термический распад диакрилата кобальта (II) / Е.И. Александрова, Г.И. Джардималиева, А.С. Розенберг, А.Д. Помогайло // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 1993. – P. 303.
- 176 SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0 / Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA. – 1997.
- 177 Sheldrick, G.M. SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. - Göttingen: Univ. of Göttingen. - 2004.

178 Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. – 2008. – V. 64. – P. 112.