

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2020

Работа выполнена на химическом факультете федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный Федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, г. Ростов-на-Дону

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Уфлянд Игорь Ефимович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Семенов Сергей Александрович, профессор
кафедры химии и технологии редких и
рассеянных элементов, наноразмерных и
композиционных материалов им. К.А.Большакова
ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский
технологический университет», г. Москва;

кандидат химических наук
Соколов Михаил Евгеньевич,
доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий
физико-технического факультета
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный
университет», г. Краснодар

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
г. Москва

Защита диссертации состоится «22» декабря 2020 г. в 16-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «__» октября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Шкирская Светлана Алексеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В последние годы значительно возросло внимание исследователей к металлохелатным мономерам (МХМ), характерными признаками которых являются наличие металлохелатного цикла и ненасыщенных связей для проведения (со)полимеризации. МХМ оказались удобными объектами для изучения ряда теоретических проблем, связанных с различными областями современной координационной химии. 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.

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 полимерных металлохелатов на основе МХМ: гомо- и сополимеризация, живая/контролируемая полимеризация, электрополимеризация, прививочная полимеризация и поликонденсация. 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. Однако круг металлосодержащих мономеров, способных подвергаться ФП, достаточно узок и ограничивается, в основном, акриламидными комплексами нитратов переходных металлов. В последние годы было развито новое направление в использовании МХМ в качестве прекурсоров наноструктурированных материалов путем их термолиза, который 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. 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. Одним из перспективных классов МХМ являются смешанно-лигандные комплексы, которые включают ненасыщенную карбоновую кислоту и азотсодержащие гетероциклы. Однако сведения о таких комплексах носят отрывочный характер, а изучение кинетики их термолиза и исследование 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-фенатролин, 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 азотдопированной полимерной матрице *in situ*. Полученные наноматериалы являются эффективными добавками к смазочным маслам, улучшающие их антифрикционные свойства.

Методология и методы исследования. Элементный анализ, ТГА, ДСК, ИК-спектроскопия, РСА, РФА, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, энергодисперсионный анализ, атомно-силовая микроскопия, гель-проникающая хроматография, 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 металлосодержащих полимеров.

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 статьи 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.

Объём и структура диссертации. Диссертация изложена на 137 страницах, состоит из введения, 3-х глав, заключения, содержит 54 рисунка, 14 таблиц и списка использованных источников (178 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен аналитический обзор имеющихся литературных данных о методах синтеза и сопряженном термоллизе металлохелатных мономеров, фронтальной полимеризации металлосодержащих мономеров, а также металлосодержащих наноматериалах как добавок к смазочным маслам.

Во **второй главе** приведены результаты исследования и их обсуждение.

В качестве объектов исследования были выбраны металлохелатные мономеры на основе непредельных карбоксилатов металлов акриловой (HAcр), коричной (Hсinn), малеиновой кислоты (H₂Mal) и хелатирующих полипиридиновых лигандов 2,2'-бипиридин (bpy), 1,10-фенантролин (phen), 4'-фенил-терпиридин (tpy) (Рис.1).

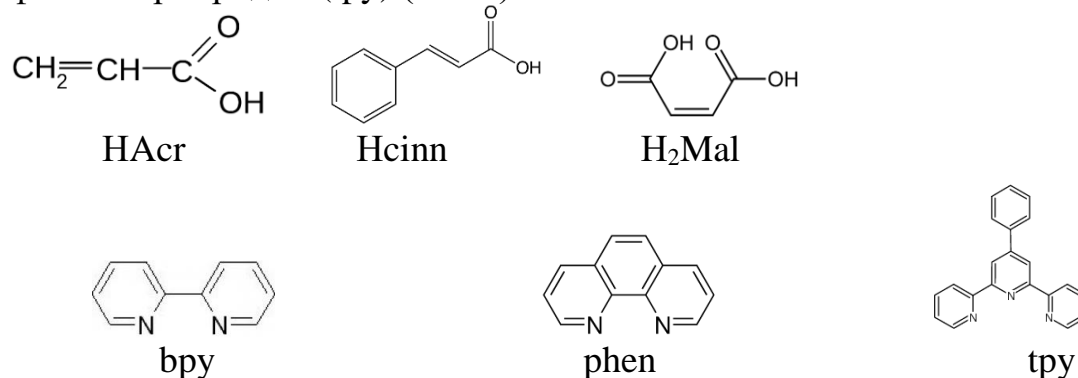


Рисунок 1 – Объекты исследования

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 термические и полимеризационные

превращения таких комплексов, а, следовательно, и свойства получаемых НЧ не изучались. Выбор акриловой кислоты обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, она является простейшим представителем непредельных карбоновых кислот, а во-вторых, на примере акрилатов переходных металлов проведены наиболее детальные исследования кинетики термоллиза и свойств образующихся наноструктурированных материалов.

В настоящей работе комплексы акрилатов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с bpy и phen были синтезированы по известным методикам, а комплексы с tpy были получены впервые по реакции избытка хелатирующего tpy лиганда с исходным акрилатом. Согласно данным элементного анализа, комплексы имеют состав $M(\text{Acry})_2 \cdot L \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L- полипиридиновый лиганд. РСА показал, что взаимодействие tpy лиганда с акрилатом меди, имеющим биядерное строение типа «фонарика», приводит к мономеризации исходного соединения с образованием МХМ с пятикоординированным атомом металла (Рис. 2).

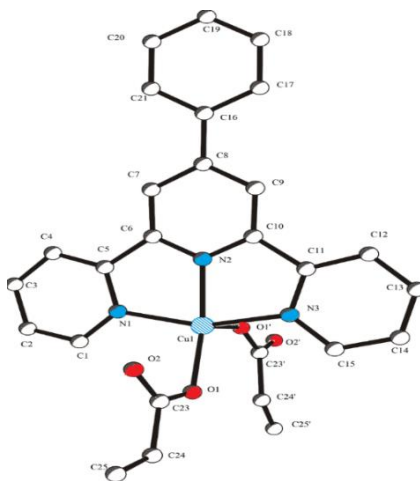


Рисунок 2 – Молекулярная структура комплекса $[\text{Cu}(\text{Acry})(\text{tpy})]$, включая схему нумерации атомов. Атомы водорода опущены для краткости

Малеиновая кислота была выбрана в качестве примера ненасыщенных двухосновных кислот, которые отличаются значительным разнообразием координационных соединений, в частности, возможностью образования различных полимерных структур. В настоящем исследовании комплексы малеината никеля(II) с bpy, phen и tpy были синтезированы путем реакции избытка хелатирующего лиганда с исходным малеинатом в этаноле. 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. Строение комплекса $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{tpy})]$ было определено методом РСА, согласно которому это соединение является одномерным координационным полимером, образованным из узлов 4'-фенил-терпиридин-Ni(II), связанных мостиковыми малеинатными лигандами, и кристаллизуется в моноклинной

форме с пространственной группой $P2_1/n$. В асимметричной единице присутствуют два фрагмента Ni(II). Каждый атом никеля имеет пять координационных связей и хелатируется тремя атомами азота *tru* и двумя атомами кислорода фрагментов *Mal* с образованием хелатного узла NiN_3O_2 (Рис. 3). Пятикоординационные комплексы с хелатирующими лигандами могут иметь квадратно-пирамидальную или тригонально-бипирамидальную геометрию, причем как стерические, так и электронные факторы влияют на нее в каждом конкретном случае. Изменения в подобных комплексах между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной структурами количественно определяются с помощью параметра τ , рассчитываемого по формуле: $\tau = (\beta - \alpha)/60$, где β - самый большой угол связи X–Ni–X, а α - второй по величине угол X–Ni–X. Координационные полиэдры двух фрагментов Ni(II) в МХМ ближе к квадратно-пирамидальной геометрии, чем к тригонально-бипирамидальной, потому что значения параметра τ ближе к 0 (идеальная тетрагональная пирамида), чем к 1 (тригональная бипирамида). Однако полиэдр фрагмента Ni(1) близок к идеальной тетрагонально-пирамидальной структуре ($\tau = 0,038$), а полиэдр фрагмента Ni(1') принадлежит искаженной тетрагонально-пирамидальной структуре ($\tau = 0,162$). Базовые плоскости создаются двумя атомами N из *tru* лиганда, N1 и N3, и двумя атомами кислорода из лигандов *Mal*. Оставшийся атом N2 молекулы лиганда находится в апикальном положении. 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 таких комплексов никеля с производными терпиридина. 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.

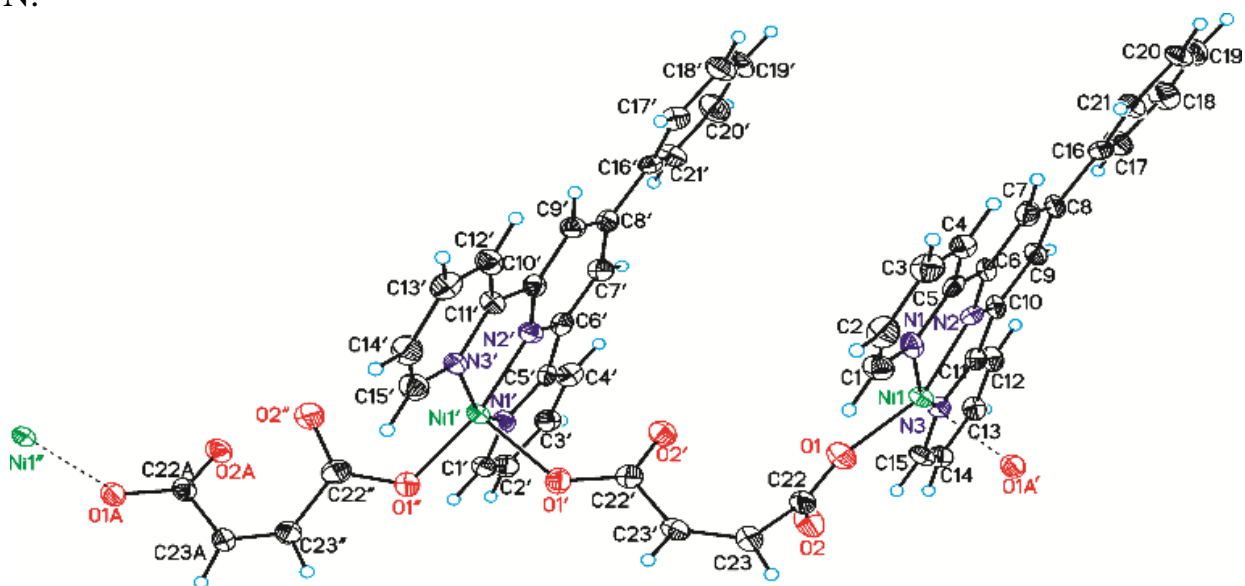


Рисунок 3 – Молекулярная структура комплекса $[Ni(Mal)(tru)]$, включая схему нумерации атомов. Нумерация атомов водорода опущена для краткости

В целом изучение термических превращений МХМ показало общую картину характера их сопряженного термолиза, состоящего из трех последовательных ключевых этапов: дегидратация (десольватация) исходных МХМ; твердофазная полимеризация дегидратированных МХМ; декарбоксилирование полученного металлополимера в металлосодержащую фазу и бескислородную полимерную матрицу, сопровождающееся интенсивным выделением газа.

Например, согласно данным ТГА, первая стадия (дегидратация) термолиза [Co(Асг)(bру)] протекает в два этапа. Первый этап происходит при температуре 86-113 °С с эндотермическим пиком 1 на кривой ДСК, а второй - при температуре 134-140 °С (эндотермический пик 2) и заканчивается при 180 °С (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 °С, 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 °С, в котором происходит значительное выделение газа. Дальнейшее нагревание в самогенерируемой атмосфере приводит к интенсивной потере массы с максимумом при 380 °С.

Как показано ранее для акрилата кобальта(II), дегидратация металлосодержащих мономеров вызывает неэквивалентность связей М-О. Это верно для изученных нами МХМ и приводит к образованию радикала $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^{\bullet}$, который инициирует рост цепи и получение полимеров с линейной или трехмерной структурой сетки (Рис.4).

Следует отметить, что на данном этапе рост цепи протекает с сильным стерическим препятствием и характеризуется высоким уровнем внутренних напряжений. 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. Зависимость декарбоксилирования в изотермических условиях при температуре максимального газовыделения в коротком временном промежутке показана на Рис. 5а.

Зависимости $\lg k$ от обратной температуры представляют собой прямую линию (Рис. 5б) и позволяют рассчитать $E_{\text{эфф}}$ реакции термолиза (Таблица 1).

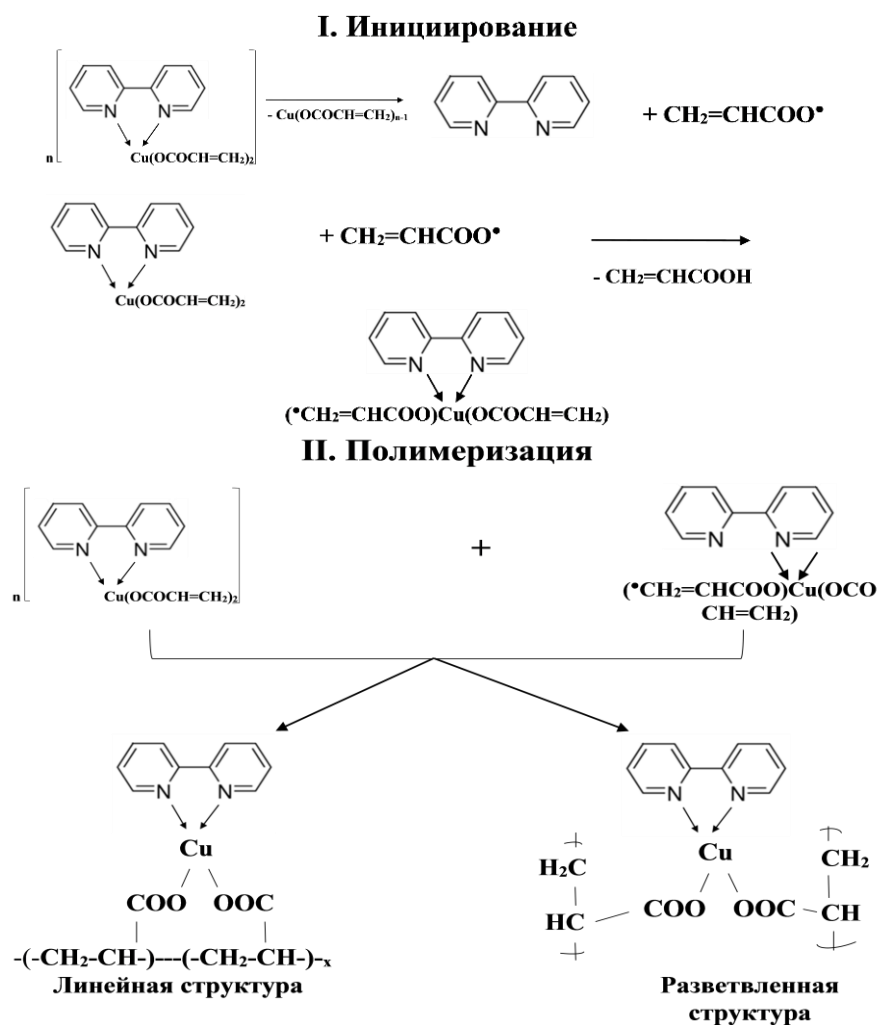


Рисунок 4 – Схема полимеризационных превращений МХМ

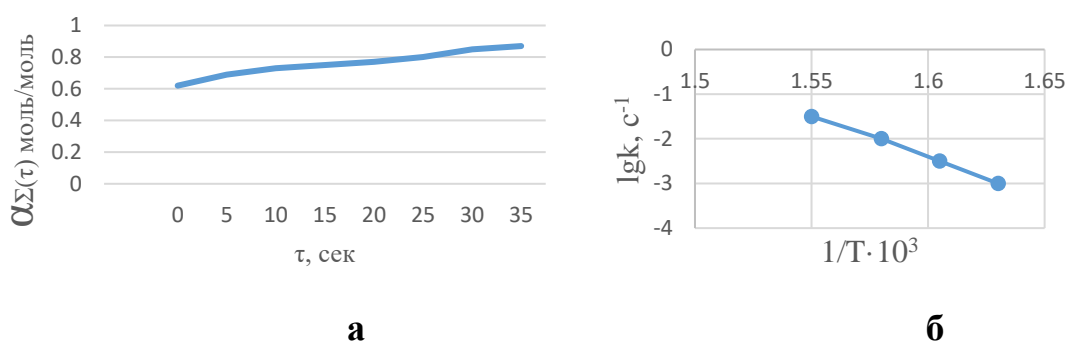


Рисунок 5 – Кинетика газовыделения при 265 °С (а), зависимость константы скорости реакции газообразования от температуры (б) при термолизе [Co(Acr)(bpy)]

Таким образом, для всех изученных МХМ независимо от природы карбоксилатного и полипиридинового лиганда характерны одинаковые закономерности термолиза, который включает следующие основные стадии: дегидратации, твёрдофазной полимеризации и декарбоксилирования. Кроме того, близкими оказались кинетические параметры этого процесса, однако активационные параметры значительно разнятся.

Таблица 1 – 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

В настоящей работе впервые было установлено, что комплексы циннамата меди с полипиридиновыми лигандами подвергаются фронтальной полимеризации, которая протекает при атмосферном давлении и термическом иницировании в отсутствие каких-либо химических активаторов и катализаторов. 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 и температуры фронта использовалась термопара, размещенная вдоль образца, или регистрировалось время изменения положения цвета фронта реакции роста. Например, термические превращения [Cu(cinn)(phen)] характеризуются рядом особенностей (Рис. 6а): на первой стадии 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 (Рис. 6б). Для второго этапа характерно образование полимерной пленки на дне сосуда и его стенках в непосредственной близости от дна сосуда с образованием характерной «шейки» - термически неизменного исходного вещества, утерявшего частично свой пристеночный слой. Причина этого явления заключается в том, что теплоемкость стекла выше теплоемкости вещества, а процесс полимеризации затрагивает не только нижний, но и пристенный слои, вытесняя вещество вверх за счет роста полимерного фронта и выделения газов при декарбоксилировании (Рис. 6в). Достигнув максимума, процесс останавливается на определенном уровне (Рис. 6к) и осуществляется в виде хорошо видимой колонны, расширенной газообразными продуктами распада полимера с плотной верхней частью (Рис. 6л). Характерной особенностью этого МХМ является появление в интервале температур 310-315 °С жидкого продукта разложения, который удовлетворительно растворяет продукт термического превращения.

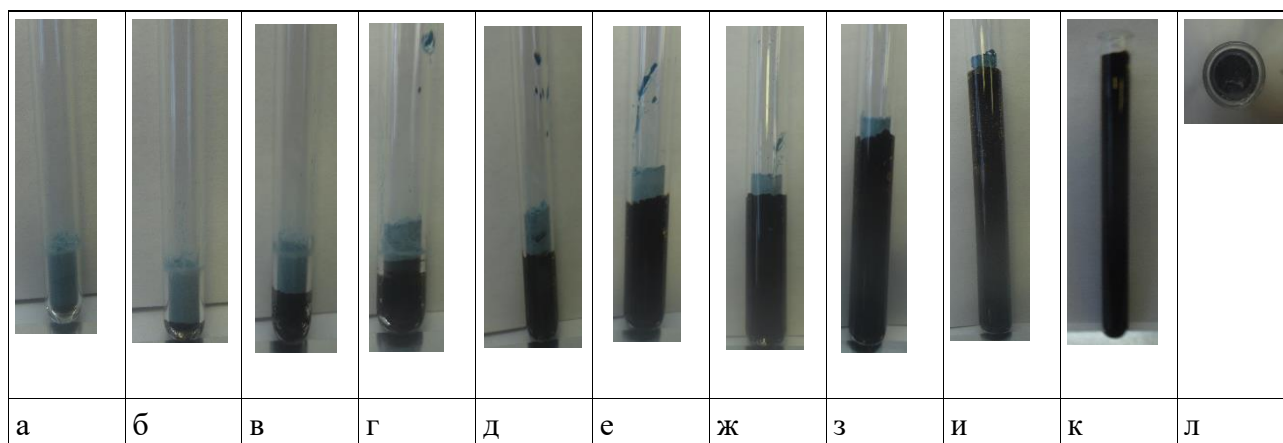


Рисунок 6 – Динамика подъема фронта вещества комплекса $[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{phen})]$ при $290\text{ }^\circ\text{C}$, фотографии сделаны через каждые 15 секунд

Аналогичные закономерности обнаружены и для других циннаматных МХМ. Были найдены оптимальные температурные условия для процессов ФП исследуемых МХМ (Таблица 2). 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 визуально установить четкую границу фронта и проследить временной интервал.

Таблица 2 – Оптимальные условия ФП металлохелатных мономеров

МХМ	Оптимальная температура, $^\circ\text{C}$	Высота подъема фронта вещества, $\text{мм}^3/\text{моль}$
$[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{bpy})]$	180-250	37313
$[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{phen})]$	230-310	44585
$[\text{Cu}(\text{cinn})(\text{tpy})]$	210-280	39195

Кинетические кривые имеют две зоны, соответствующие стационарному и нестационарному режиму полимеризации. В зависимости от начальной температуры ($T_{\text{исх}}$) значения скорости ФР ($w_{\text{фр}}$) в установившихся условиях могут быть выше или ниже, чем стационарная скорость распространения фронта реакции (Рис. 7). 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.

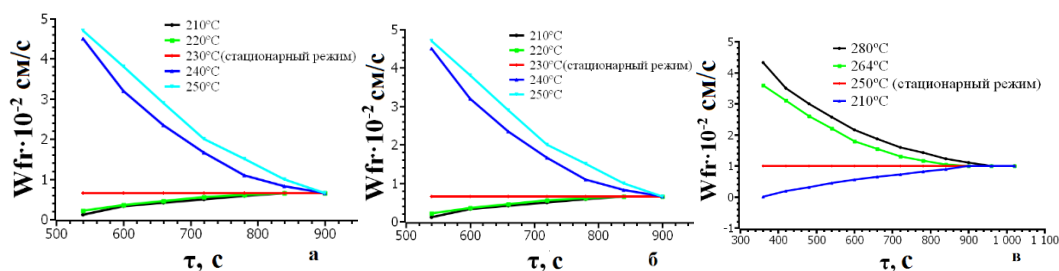


Рисунок 7 – Зависимость скорости распространения фронта полимеризации от начальной температуры: [Cu(cinn)(bpy)] (а), [Cu(cinn)(phen)] (б), [Cu(cinn)(tpy)] (в)

В настоящей работе, в отличие от ранее проведенных исследований ФП металлосодержащих мономеров, удалось получить конечные продукты полимеризации (металлополимеры) путем тонкой настройки условий проведения реакции. Согласно данным ГПХ, они имеют небольшую молекулярную массу (порядка 150000 г/моль), что соответствует степени полимеризации 235 (Таблица 3). Растворимость металлополимера в ТГФ свидетельствует о том, что он имеет линейную, а не сшитую структуру. Будучи одним из видов термической полимеризации, ФП также протекает по свободнорадикальному механизму.

Таблица 3 – Результаты данных ГПХ продукта ФП комплекса [Cu(cinn)tpy] 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

Продукты, полученные термолизом МХМ, были исследованы методом РФА, который позволил получить данные об их фазовом составе. Так, например, рентгенограммы порошков продуктов термолиза [Co(Asc)(bpy)] и [Co(Asc)(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°. Результаты расчета размеров нанокристаллитов (D) приведены в Таблице 4.

Таблица 4 – Размер нанокристаллитов кобальта, полученных при термолизе [Co(Asc)(bpy)]

Номер пика	2Θ , 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

РФА также использовался, чтобы понять идентичность и фазовую чистоту продуктов, полученных термолизом $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{bpy})]$ при температурах 400 и 500 °С, а $[\text{Co}(\text{Acr})(\text{phen})]$ при температурах 500 и 600 °С 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 $a = 8,065 \text{ \AA}$. Результаты расчета размера кристаллитов и межплоскостного расстояния (d) между атомами представлены в Таблице 5.

Таблица 5 – 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, °С	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 термолиза и временем термического разложения соединений. Анализируя рентгенограммы исследуемых образцов, мы обнаружили, что существует однозначная зависимость между размером кристаллитов и продолжительностью термолиза прекурсоров.

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 разложения и размера кристаллитов полученного порошка оксида Co_3O_4 . Топографию 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 Рис. 8 представлено двухмерное и трехмерное изображение топографии поверхности металлической пленки. Из Рис. 8 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.

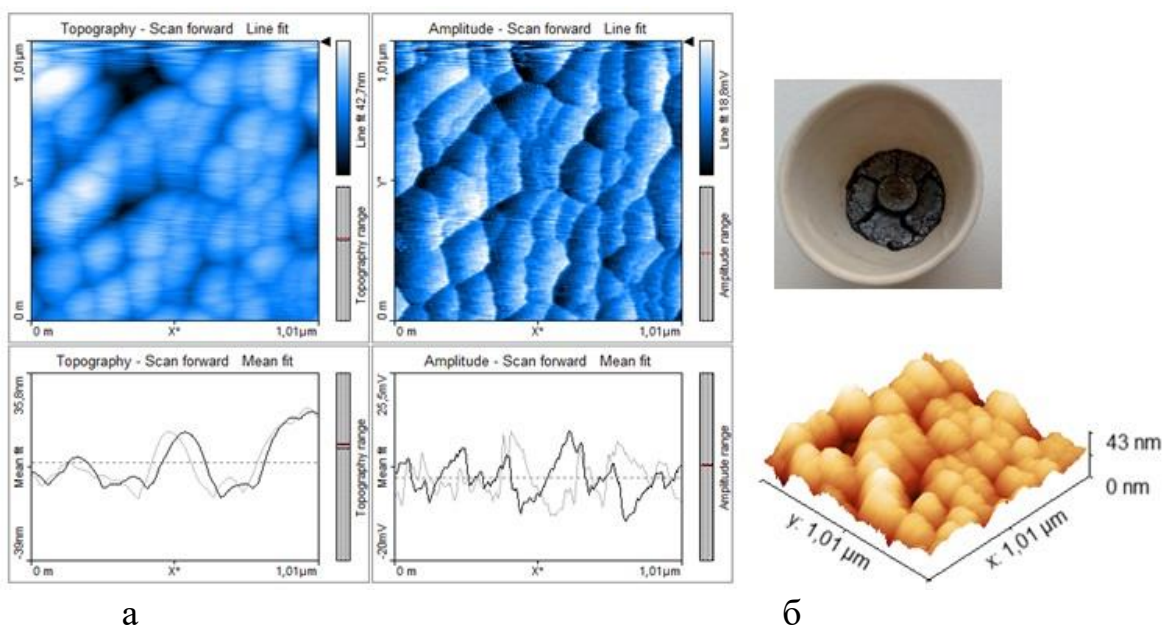


Рисунок 8 – Топография поверхности пленки, образуемой на тигле после отжига $[\text{Co}(\text{Acg})(\text{bpy})]$: а – двумерное изображение, б – трехмерное изображение

Было обнаружено, что термолиз металломономеров дает продукты с различной морфологией, наблюдаемой на изображениях СЭМ. В частности, оказалось, 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 были подтверждены с помощью метода ЭДА.

Представляло интерес исследовать продукты, полученные термолизом $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ на воздухе при 450 °С течение 60, 50 и 30 мин (Рис. 9). Порошковые рентгенограммы позволяют индексировать дифракционные пики на дифрактограмме как кубическую фазу NiO. Три характерных пика для гранцентрированной кубической решетки оксида никеля отмечены индексами (111), (200) и (220) при 37,250, 43,340, 62,750⁰ (данные ICDD 00-004-0835). Изучение дифракционных картин продуктов термолиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ при разных временах термолиза показало, что качественный и количественный состав продуктов практически не зависит от времени термолиза. При сравнении дифракционных картин можно проследить увеличение интенсивности и уменьшение ширины пиков, что указывает на протекающий процесс кристаллизации продукта термолиза. Средние размеры кристаллитов варьируются в небольших пределах, что может быть связано с процессом образования пористой структуры при вскипании координационного соединения при термолизе.

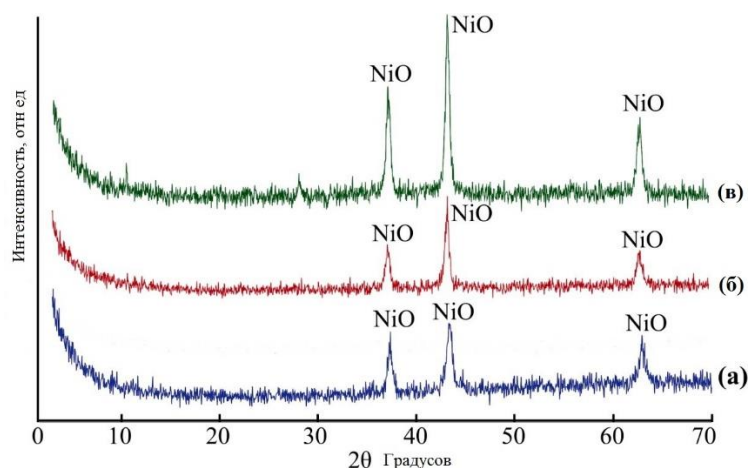


Рисунок 9 – Рентгенограмма нанопорошка оксида металла, полученного в результате термолиза соединения $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ в течение: а – 30 минут, б – 50 минут, в – 60 минут

Топография поверхности НЧ оксида никеля, полученных термолизом $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ и $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$, была изучена с помощью АСМ. Оказалось, что продукт термолиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ состоит из НЧ неправильной формы длиной от 200 до 400 нм, а высота частиц колеблется от 11 до 20 нм. На АСМ-изображении продукта термолиза $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$ 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. Морфология нанопорошков NiO была исследована с помощью СЭМ (Рис. 10). Оказалось, что при термолизе МХМ при 450 °С образуется слоистый продукт, наблюдаемый на фотографиях СЭМ. Химический состав и чистота синтезированных наноструктур были подтверждены с помощью ЭДА анализа. Можно видеть, что элементы Ni и O наблюдаются в спектрах ЭДА и 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 °С является NiO. Рентгенограммы порошков продуктов термолиза $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})]$ при 300°С в инертной атмосфере 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°. При идентификации дифрактограммы было обнаружено, что продуктом термолиза является оксид никеля с небольшой примесью чистого никеля с $2\Theta = 44,45^\circ$ и $51,75^\circ$.

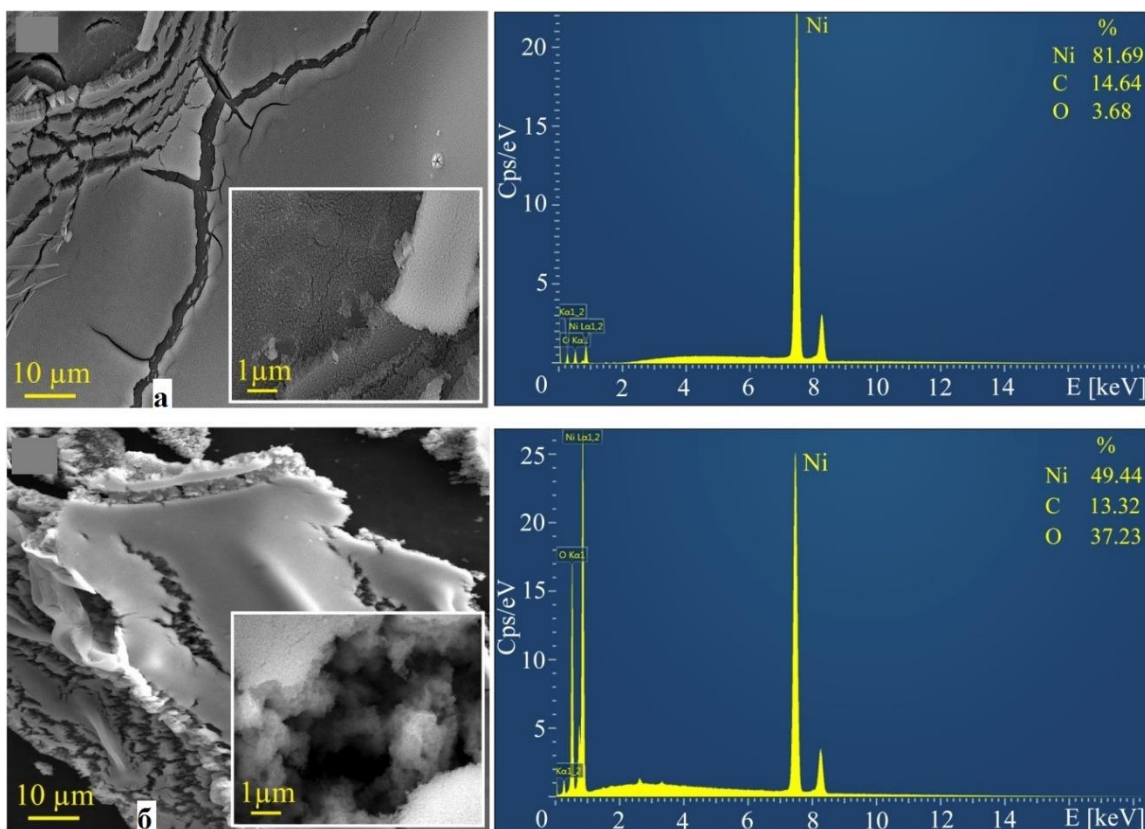


Рисунок 10 – СЭМ и ЭДА нанопорошка оксида никеля, полученного термолизом $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{bpy})]$ (а) и $[\text{Ni}(\text{cinn})(\text{phen})]$ (б) при $450\text{ }^\circ\text{C}$

Для определения оптимального состава продукта термолиза $[\text{Ni}(\text{Mal})(\text{bpy})]$ было проведено экспериментальное исследование зависимости количественного состава полученного вещества от времени термолиза комплекса в муфельной печи. Значения среднего размера кристаллитов уменьшаются с увеличением времени термолиза 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 термолиза, что указывает на постепенное окисление металла (Рис. 11).

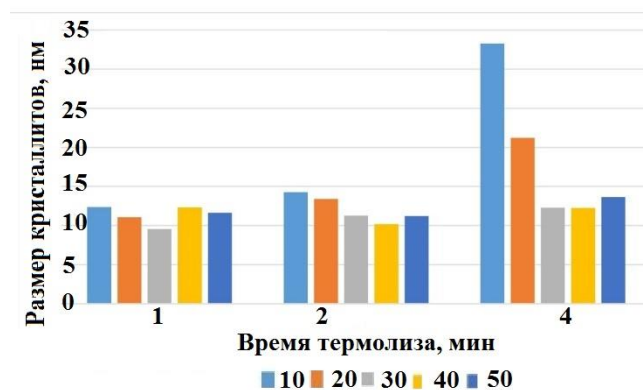


Рисунок 11 – Зависимость размеров кристаллитов NiO от времени термолиза по пикам

Согласно результатам АСМ, продукт состоит из зерен, имеющих почти сферическую форму, с максимальной высотой, не превышающей 27 нм. 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.

Рентгенограмма порошка продуктов термолиза комплекса [Ni(Mal)(tpy)] при 300°C в самогенерируемой атмосфере позволяет предположить, что НЧ никеля включены в матрицу из азотдопированного аморфного полимера, о чем свидетельствуют четкие дифракционные пики, расположенные в области 2Θ 44,45 и 51,75°. Данные о структуре гранцентрированной кубической фазы β -Ni были взяты из базы данных JCPDC (№ 04-0850). Расчет с использованием формулы Шеррера позволил определить размер кристаллитов 22,08 нм (для угла отражения $2\Theta = 44,45$) и 55,05 нм (для угла отражения $2\Theta = 51,75$), средний размер кристаллитов составляет 38,57 нм. На основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа (N 7,21%; Ni 16,1%; C 58,9%) можно предположить формирование полимерной сетки, содержащей сопряженные двойные связи и фрагменты C = N. Согласно данным ПЭМ высокого разрешения (Рис. 12), полученные НЧ имеют сферическую форму со средним размером 28 нм. В то же время ранее было показано, что продукты термолиза малеината никеля являются агломератами со средним размером 5,5-20,5 мкм, что свидетельствует о влиянии хелатирующего N-гетероцикла на структуру и размер продуктов сопряженного термолиза. Из данных ПЭМ ясно видно, что в электронной менее плотной полимерной матрице присутствуют электронно-плотные металлические частицы.

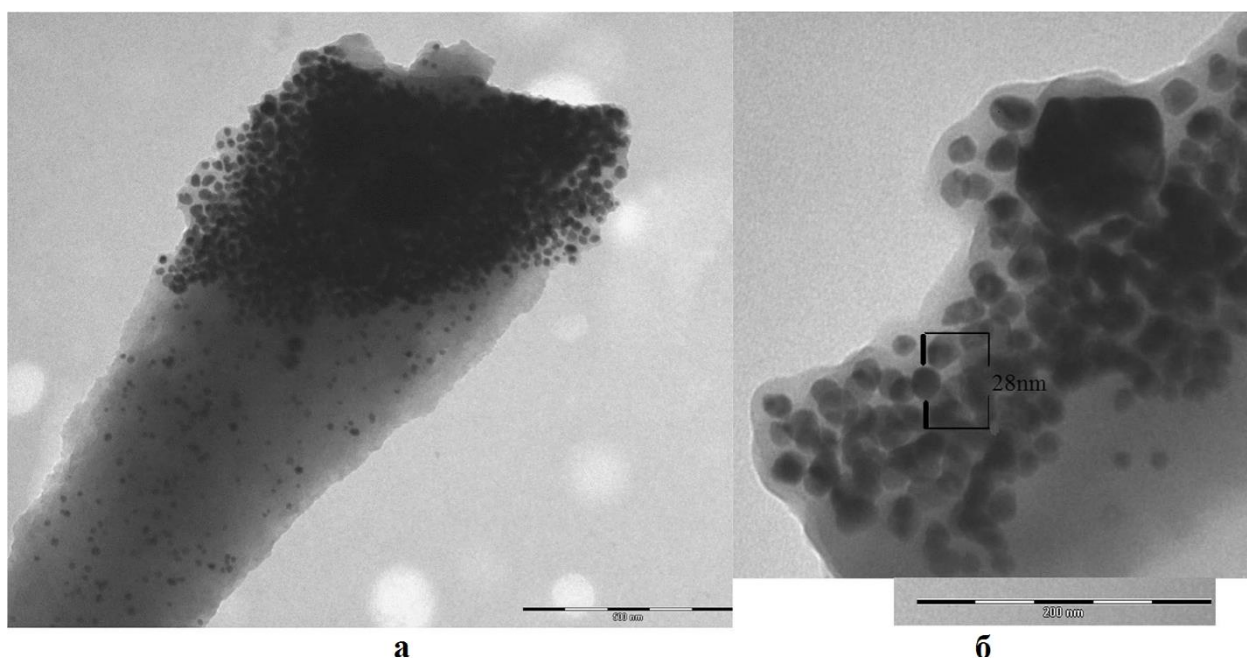


Рисунок 12 – ПЭМ изображение высокого разрешения морфологии продукта термолиза комплекса [Ni(Mal)(tpy)]: $\times 43\,000$ (а), $\times 105\,000$ (б)

Сочетание экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что НЧ в такой системе имеют характерную структуру «ядро-оболочка», которая включает металлсодержащее ядро и азотдопированную полимерную оболочку (Рис. 13). Сопряженный термолиз ненасыщенных карбоксилатов металлов позволяет получать нанокomпозиты металл-полимерное ядро-оболочка в одну стадию. Отличительной особенностью является их стабильность во времени; никаких изменений не наблюдается в химическом составе, размере и форме НЧ при их хранении.

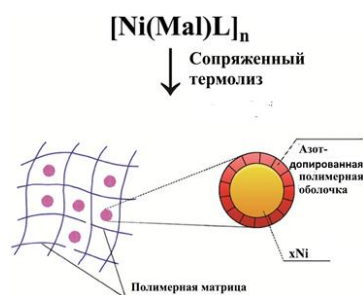


Рисунок 13 – Структура наночастиц типа «ядро-оболочка»

В третьей главе описаны синтез металлохелатных мономеров и методы их исследования, детали изучения кинетики термолиза. Содержатся сведения о подготовке смазочной композиции и проведении трибологических испытаний.

В настоящей работе полученные наноструктурированные материалы были суспендированы в вазелиновом масле в различных концентрациях для получения наносмазки, которая используется в небольших количествах на скользящей границе раздела между тремя стальными штифтами и стальным диском в торцевой машине трения в соответствии со стандартом ASTM G-99. В качестве примера на Рис. 14 представлена диаграмма зависимости коэффициента трения от концентрации добавки при разных нагрузках. 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 0,05 масс. %. При увеличении нагрузки до 196 Н с ростом концентрации наблюдается уменьшение коэффициента трения.

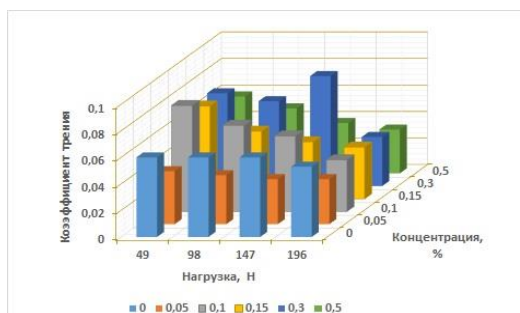


Рисунок 14 – Зависимость коэффициента трения от концентрации добавки

При небольшой концентрации порошка в масле происходит снижение коэффициента трения и температуры в узле трения, увеличение же ее концентрации приводит к повышению температуры и росту коэффициента трения. Также с ростом концентрации происходит нанесение нанопорошка на поверхности пар трения, что снижает их износ. Обнаружено, что введение в масло небольших количеств нанопорошка NiO (0,05...0,80 мас. %) приводит к уменьшению коэффициента трения до 30% при средних нагрузках 49-245 Н (Рис. 15 А). При этом при увеличении нагрузки с 49 до 98 Н коэффициент трения сначала увеличивается, затем остается неизменным, и нагрузка практически не влияет на трибологические характеристики пары трения сталь-сталь, вплоть до 147 Н (Рис. 15 Б). При дальнейшем повышении нагрузки до 245 Н отмечается снижение коэффициента трения.

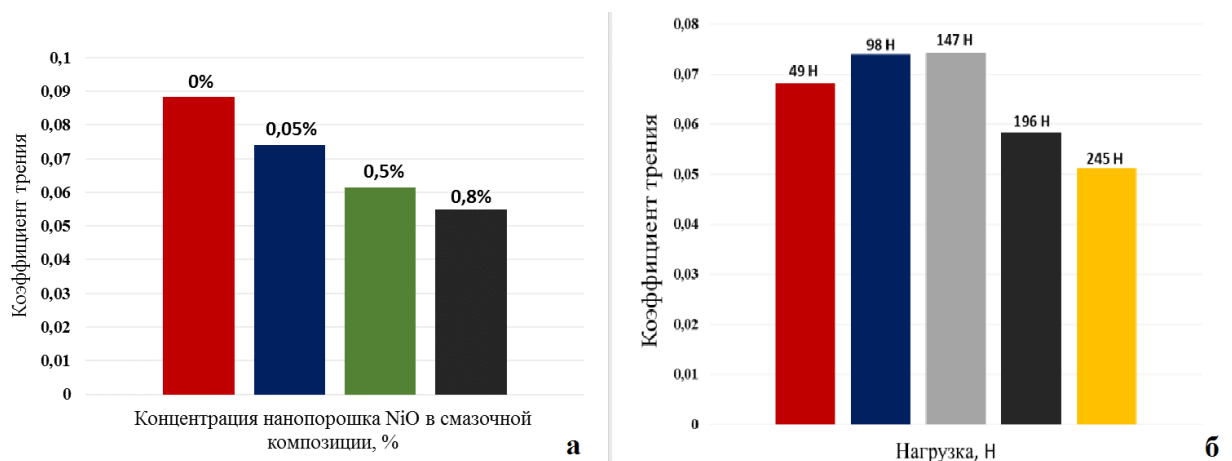


Рисунок 15 – Влияние концентрации NiO на коэффициент трения при постоянной нагрузке 98 Н (а), влияние нагрузки на коэффициент трения при постоянной концентрации NiO – 0,05% (б)

Улучшение триботехнических характеристик объясняется образованием металлической пленки 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 металла, присутствующие в ней, способствуя образованию тонких модифицированных поверхностных слоев на пути трения. НЧ оказывают микрополирующее действие на поверхности, порошок начинает резать поверхность, вытирая микротрещины и образуя компактный защитный слой. Пленка, образованная НЧ, включенными в масло, действует как защитная, уменьшая прямой контакт и облегчая сглаживание поверхности трения. Важно 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 Рис. 16 показаны механизмы формирования трибо-пленки, которые обеспечивают защиту не только поверхности, но и также материала от распространения трещины из-за уменьшения трения между неровностями. Важно, что изучение механизмов смазки является решающим параметром для полного понимания трибологического действия НЧ.

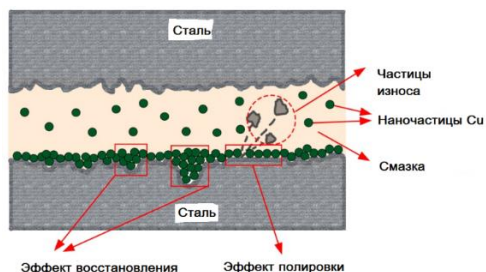


Рисунок 16 – Механизм смазывающего действия металлических наночастиц в составе смазки

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 °С), твердофазной полимеризации (160-190 °С) и декарбоксилирования (>320 °С).

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 термоллиза, 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, заключающийся в формировании высокоэффективной трибо-пленки на поверхности фрикционного контакта.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Uflyand, I.E. Conjugated Thermolysis of Metal Chelate Monomers Based on Cobalt Acrylate Complexes with Polypyridyl Ligands and Tribological Performance of Nanomaterials Obtained / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzhilo**, L.S. Lapshina, A.A. Novikova, V.E. Burlakova, G.I. Dzhardimalieva // ChemistrySelect. - 2018. - V. 3. - N 31. - P. 8998-9007.
2. Uflyand, I.E. New Example of Metal-Containing Monomers for Frontal Polymerization / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzhilo**, G.I. Dzhardimalieva // ChemistrySelect. - 2019. - V. 4. - N 7. - P. 2105-2108.
3. Uflyand, I.E. Metal-containing nanomaterials as lubricant additives: state-of-the-art and future development / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzhilo**, V.E. Burlakova // Friction. - 2019. - V. 7. - N 2. - P. 93-116.
4. Uflyand, I.E. Metal chelate monomers based on nickel(II) cinnamate and chelating N-heterocycles as precursors of nanostructured materials / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzhilo**, E.G. Drogan, D.A. Ostapenko, A.A. Novikova, V.E. Burlakova, G.I. Dzhardimalieva // J. Coord. Chem. - 2019. - V. 72. - N 5-7. - P. 796-813.
5. Uflyand, I.E. Metal Chelate Monomers Based on Nickel Maleate and Chelating N-heterocycles as Precursors of Core-shell Nanomaterials with Advanced Tribological Properties / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzhilo**, E.A. Mukhanova, E.V. Karyukov, M.A. Tautieva, D.A. Ostapenko, V.E. Burlakova, G.I. Dzhardimalieva // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2019. - V. 645. - N 11. - P. 758-767.
6. Uflyand, I.E. Coordination Polymer Based on Nickel(II) Maleate and 4'-Phenyl-2,2':6',2''-Terpyridine: Synthesis, Crystal Structure and Conjugated Thermolysis / I.E. Uflyand, **V.A. Zhinzhilo**, G.I. Dzhardimalieva // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. - 2020. - V. 30. - N 2. - P. 965-975.
7. **Жинжило, В.А.** Синтез, ИК-спектроскопическое исследование комплексов непердельных карбоксилатов меди хелатированных полипиридинами и их термическое поведение / **В.А. Жинжило**, И.Е. Уфлянд // Материалы XV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». - Туапсе. - 2018. - С. 55-56.
8. **Жинжило, В.А.** Синтез и термическое поведение разнолигандных комплексов на основе тримезинатов кобальта и никеля / **В.А. Жинжило** // Научный форум: медицина, биология и химия. Сборник статей по материалам XV международной научно-практической конференции / Москва. Издательство «МЦНО». - 2018. - № 7(15). - С. 94-106.
9. **Жинжило, В.А.** Синтез и свойства комплексов тримезината меди с полипиридиновыми лигандами, как прекурсоров полифункциональных материалов / **В.А. Жинжило**, И.Е. Уфлянд, А.А. Басс, Д.А. Иванова //

Материалы XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». - Туапсе. - 2019. - С. 134-135.

10. **Жинжило, В.А.** Синтез и свойства гетеролигандных комплексов итаконовой кислоты с N-гетероциклами и переходных металлов (Cu, Ni, Co), как прекурсоров полифункциональных наноматериалов / **В.А. Жинжило**, А.А. Басс, Д.А. Иванова, И.Е. Уфлянд, Г.И. Джардималиева // Тезисы докладов VI Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». - Туапсе. - 2019. - С. 30.