

Синтез оксиакрилатных комплексов циркония (IV) с полипиридиновыми лигандами и их использование в качестве прекурсоров наноматериалов с противоизносными свойствами

Г. И. Джардималиева, И. Е. Уфлянд, В. А. Жинжило,
Е. Г. Дроган, В. Э. Бурлакова

Впервые получены и охарактеризованы комплексы оксиакрилата циркония (IV) с полипиридиновыми лигандами 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Термолиз этих комплексов при 600 °С позволил получить наноразмерные оксиды циркония, которые были изучены методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и атомно-силовой микроскопии. Средний размер кристаллитов полученных наночастиц оксида циркония составляет 5,63 – 6,06 нм. Для наночастиц оксида циркония характерны сферическая и овальная формы. Продукты прошли испытания в качестве противоизносных присадок к смазочным маслам. Определены оптимальные концентрации наночастиц, при которых противоизносные свойства смазочного материала проявляются наилучшим образом.

Ключевые слова: оксиакрилаты, полипиридиновые лиганды, термолиз, наноматериалы, смазочные присадки.

DOI: 10.30791/1028-978X-2022-12-62-75

Введение

В последние годы значительно возросло внимание исследователей к металлосодержащим мономерам, имеющих ненасыщенные связи, способным вступать в реакции (со)полимеризации [1]. Использование металлосодержащих мономеров позволяет получать в одну стадию различные полимерные материалы, включая мягкие функциональные материалы [2], самовосстанавливающиеся материалы и материалы с памятью формы [3], функциональные наноматериалы [4] и высокоэффективные катализаторы на полимерном носителе [5]. Наиболее подробные исследования металлосодержащих мономеров проведены на примере непредельных карбоксилатов металлов, простейшими представителями которых являются акрилаты металлов [6]. Кроме того, карбоксилатные комплексы обладают чрезвычайно богатым

химическим составом, в основном благодаря различным способам координации, проявляемым карбоксилатными группами, и их интересной пространственной архитектуре [8].

Особый интерес представляют металлосодержащие мономеры тугоплавких металлов, в частности циркония, которые широко используют в качестве прекурсоров при производстве оксидной керамики для полупроводниковой электроники и защитных термостойких покрытий [8, 9]. Основным методом их получения является взаимодействие алкоксипроизводных циркония с ненасыщенными кислотами, которое в зависимости от условий реакции и природы исходных реагентов приводит к образованию нормальных солей [10] или полиядерных оксокарбоксилатов [11 – 13]. Акрилат-замещенные кластеры циркония являются одними из наиболее изученных и наиболее часто используемых оксокластеров благодаря простоте

получения и высокой стабильности [14, 15]. Эти кластеры являются членами семейства органически функционализированных оксокластеров циркония, которые характеризуются ядром из неорганического оксида $Zr - O - Zr$, окруженным оболочкой из карбоксилатного лиганда [16 – 18]. Структура этих оксокластеров характеризуется расположением бабочки с четырьмя атомами металла, лежащими в одной плоскости и координируемыми 12 потенциально полимеризуемыми акрилатными лигандами. Ядро металлического оксокластера было получено с использованием различных монокарбоксилатных линкеров [19, 20], которые, как было показано, взаимозаменяемы, доказывая стабильность оксокластера в растворе [21 – 24]. И ядро кластера, и общая симметрия кластера до и после пост-синтетического преобразования одинаковы.

Ядра этих кластеров имеют типичный диаметр в диапазоне 0,8 – 1,5 нм. Поэтому пост-синтетические процессы лигандного обмена являются важным средством модификации лигандной оболочки кластеров или наночастиц по разным причинам. Однако попытка заменить хелатирующие метакрилатные группы в $Zr_4O_2[CH_2=C(CH_3)-COO]_{12}$ на ацетилацетонатный лиганд привела к мономеризации полиядерного комплекса [25]. Напротив, та же реакция с $[Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=CH-CH_2-COO)_{12}]_2 \times 6CH_2=CH-CH_2-COOH$ на основе винилуксусной кислоты позволяет провести селективное замещение двух карбоксилатных лигандов и получить структурный $[Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=CH-CH_2-COO)_{12-x}(ацетилацетонат)_x]_2 \cdot 6CH_2=CH-CH_2-COOH$ ($x \leq 1$) [26]. Оксокластер метакрилата циркония $Zr_6O_4(OH)_4[CH_2=C(CH_3)-COO]_{12}$ был использован для создания пористых дикарбоксилатов циркония с топологией UiO-66 [27].

Следует отметить, что эти оксокластеры широко применяют в качестве молекулярных и структурно определенных строительных блоков для синтеза органо-неорганических гибридных материалов [28 – 31]. Кластеры с полимеризуемыми лигандами могут быть использованы в качестве сомономеров в реакциях полимеризации для получения гибридных материалов, в которых кластеры ковалентно связаны с органическим полимером. Такие материалы были получены радикальной сополимеризацией кластеров $Zr_4O_2[CH_2=C(CH_3)-COO]_{12}$ или $Zr_4O_2[CH_2=C(CH_3)-COO]_{12-x}(пивалат)_x$ с 2-гидроксиэтилметакрилатом [17] или метилметакрилатом [15]. Кластеры оксоциркония, несущие метакрилатный фрагмент, использовали в эпоксидных сетках для разработки нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы [32] и получения про-

зрачных гибридных органических метакрилатных оксокластеров циркония с тиоленовыми мономерами [33].

В последние годы развивается новое направление использования металлосодержащих мономеров в качестве прекурсоров наноструктурных материалов путем их термолитиза, что является одним из самых простых и недорогих подходов к синтезу наночастиц с узким распределением по размерам, малыми дефектами в структуре кристалла и настраиваемыми формами [34]. В качестве примера следует отметить термолитиз оксокластера $Zr_6O_4(OH)_4[CH_2=C(CH_3)-COO]_{12}$ с образованием наночастиц ZrO_2 при температурах 300–400 °C [35].

Одним из перспективных классов металлосодержащих мономеров являются разнолигандные комплексы, включающие ненасыщенную карбоновую кислоту и сильные хелатирующие лиганды [36, 37]. Однако сведения о таких комплексах циркония отрывочны, а кинетика их термолитиза и исследования свойств образующихся наноматериалов до сих пор не проводили.

Цель работы — синтез комплексов оксиакрилатов циркония с полипиридиновыми лигандами (L) 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином или 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином, исследование их термических свойств и изучение возможностей использования данных комплексов для получения наноразмерных оксидов циркония, применяемых в качестве противоизносных присадок к смазочным материалам.

Материалы и методы

Материалы

В работе использовали коммерчески доступные реактивы: циркония(IV) пропоксид (70 масс. % в 1-пропанол) (Alfa Aesar), 2,2'-бипиридин (ч.д.а., $C_{10}H_8N_2$, АО “Ленреактив”), 1,10-фенантролин 1-водный ($C_{12}H_8N_2$, ч.д.а., АО “Ленреактив”), акриловая кислота (99,8 %, ОАО “Акрилат”), NaOH (технический, АО “Каустик”). В качестве растворителей применяли этанол, метанол, диэтиловый эфир, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон и этилацетат (все вышеперечисленные реагенты производства ООО “АО Реахим”, х.ч.). Все реактивы использовали без предварительной подготовки и очистки. Растворители подвергали сушке в соответствии с общепринятыми процедурами.

Оксокластер акрилата циркония $[Zr_6O_4(OH)_4(CH_2=CH-COO)_{12-x}(ацетилацетонат)_x]_2 \times 6CH_2=CH-COOH$ и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпири-

дин ($C_{21}H_{17}N_3$) были синтезированы по методикам описанным в [14, 38] соответственно.

Комплексы $ZrO(CH_2=CH-COO)_2 \cdot L$, где $L = 2,2'$ -бипиридин (комплекс I), 1,10-фенантролин (комплекс II) или 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин (комплекс III), синтезировали по следующей общей методике. 0,01 моль оксокластера акрилата суспендируют в 30 мл этанола при 50 °С. В отдельном сосуде растворяют 0,012 моль лиганда в 20 мл спирта при нагревании до 40 – 50 °С и полученный раствор при постоянном перемешивании на магнитной мешалке по каплям добавляют к суспензии соответствующего акрилатного оксокластера. По завершении добавления всего раствора лиганда смесь непрерывно перемешивали в течение 3 ч при температуре 60 °С, а затем оставляли на 12 ч. В результате образуются мелкокристаллические осадки. Осадки отделяют вакуум-фильтрацией на пористых стеклянных пластинах, тщательно промывают несколько раз диэтиловым эфиром для удаления избытка лиганда. Промытые эфиром вещества сушат в вакууме при комнатной температуре в течение 1 суток. Из фильтрата, оставшегося после отделения осадков, удаляют в вакууме растворитель и дополнительно получают небольшие количества целевых продуктов, затем их тщательно промывают диэтиловым эфиром, как описано выше. В случае использования 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина в качестве лиганда осадки промывают холодным метанолом, а затем диэтиловым эфиром. Выход продуктов реакции составляет 20 – 30 %. Комплексы мало растворимы в спирте и нерастворимы в ДМФА, ДМСО, ацетоне и этилацетате. Полученные препараты не разлагаются без плавления в интервале температур от 205 до 310 °С.

В результате исследований определен химический состав и свойства:

Для комплекса I (розовый порошок), найдено, масс. %: C — 49,55; H — 3,65; N — 7,33; Zr — 23,45. $C_{16}H_{16}N_2O_6Zr$ [$ZrO(CH_2=CH-COO)_2(C_{10}H_8N_2)(H_2O)$]. Рассчитано, масс. %: C — 49,23; H — 3,84; N — 7,18; Zr — 23,3. ИК-спектр (таблетка KBr), характеристические полосы поглощения ν , cm^{-1} : 3422 (O–H); 1646 (C=C); 1608 (C=N_{пиридил}); 1557 ν_{ac} (C=O); 1366 $\nu_{сим}$ (C=O);

Для комплекса II (светло-коричневый порошок), найдено, масс. %: C — 50,09; H — 3,5; N — 6,07; Zr — 22,21. $C_{18}H_{16}N_2O_6Zr$ [$ZrO(CH_2=CH-COO)_2(C_{12}H_8N_2)(H_2O)$]. Рассчитано, масс. %: C — 50,35; H — 3,73; N — 6,53; Zr — 21,21. ИК-спектр (таблетка KBr), ν/cm^{-1} : 3413 (O–H); 1640 (C=C); 1606 (C=N_{пиридил}); 1560 ν_{ac} (C=O); 1369 $\nu_{сим}$ (C=O);

Для комплекса III (белый порошок), найдено, масс. %: C — 56,20; H — 4,68; N — 7,2; Zr — 15,32. $C_{27}H_{26}N_3O_7Zr$ [$ZrO(CH_2=CH-COO)_2(C_{21}H_{17}N_3)(H_2O)$]. Рассчитано, масс. %: C — 56,54; H — 4,54; N — 7,33; Zr — 15,88. ИК-спектр (таблетка KBr), ν , cm^{-1} : 3415 (O–H); 1638 (C=C); 1604 (C=N_{пиридил}); 1555 ν_{ac} (C=O); 1362 $\nu_{сим}$ (C=O).

Для получения наноматериалов навеску комплексов I–III (0,6 – 0,8 г) помещают в кварцевую трубку высотой не менее 10 см и диаметром 1 см, которую вакуумируют до остаточного давления 5 – 7 мм рт. ст., заполняют аргоном, нагревают со скоростью 5 °/мин до достижения температуры 600 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч. Затем установку снова вакуумируют при поддержании указанной температуры до освобождения стенок наружного сосуда от летучих продуктов разложения. Продукты термолиты комплексов I – III, обозначенные как продукты IV–VI, охлаждают в вакууме до комнатной температуры, удаляют в виде пористого монолитного столба высотой 20 – 25 мм и измельчают.

Методы

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе CHNOS vario EL (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Цирконий определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре “X-Арт М” (Комита, Россия) или атомно-абсорбционном спектрометре “МГА-915” (Люмэкс, Россия). ИК-спектры получали на спектрометре Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR (США) с использованием таблеток KBr и программного обеспечения для анализа данных SoftSpectra. Термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на дериватографе Perkin Elmer Diamond (США) и синхронном термоанализаторе STA 409CLuxx, соединенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403CAeolos (NETZSCH, Германия), на воздухе при атмосферном давлении со стандартом $\alpha-Al_2O_3$ при скорости нагрева 10 °/мин в диапазоне 20 – 800 °С. Примерно 10 мг образца помещали в алюминиевые тигли с круглым отверстием (диаметром 5 мм).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-УМ-2 с CuK_{α} -излучением ($\lambda_{Cu} = 1,54184 \text{ \AA}$) в диапазоне $2\theta = 5 - 90^\circ$ при скорости сканирования 5 °/мин и температуре 25 °С.

Размер кристаллитов (D , нм) определяли по уравнению Дебая – Шеррера:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где k — константа (для сферических частиц равная 0,9); λ — длина волны рентгеновского излучения, используемая в рентгенофазовом анализе (1,5418 Å); θ — угол Брэгга; β представляет собой чистое дифракционное уширение пика на половине высоты, то есть уширение из-за размера кристаллитов.

Межплоскостное расстояние (d , Å) между атомами определяли по уравнению Вульфа – Брэгга:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}.$$

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) использовали для визуализации частиц металлического порошка, определения их размера и формы с помощью сканирующего зондового микроскопа PHYWE Compact (Германия). Сканирование осуществляли в полуконтактном режиме монокристаллическим кремниевым зондом с алюминиевым покрытием с резонансной частотой 190 ± 60 кГц и постоянной твердостью 48 Н/м. Скорость сканирования составляла 0,3 мс на строку. Перед анализом методом АСМ синтезированные металлические порошки подвергали ультразвуковой обработке в этаноле в течение 30 мин. Затем коллоидный раствор наносили на покровное стекло и сушили на воздухе.

Морфологию полученных порошков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью двухлучевого сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Zeiss CrossBeam 340 (Германия) с источником электронной эмиссии Шоттки. СЭМ изображения образцов получали с использованием сигнала вторичных электронов при напряжении ускоряющего пучка $\leq 1,5$ кВ, рабочем расстоянии 5 мм и давлении в камере микроскопа $9,5 \cdot 10^{-8}$ Па (вакуум в системе от $8,7 \cdot 10^{-5}$ до $3,75 \cdot 10^{-4}$ Па). Энергию первичного электронного пучка выбирали для получения информации непосредственно о морфологии получаемых порошков. Распределение химических элементов на поверхности образцов определяли методом энергодисперсионного анализа (ЭДА) на микроанализаторе Oxford X-max 80 (США) с энергией электронного зонда ≤ 10 кэВ.

Структуру наноразмерных оксидов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью просвечивающего микроскопа высокого разрешения Tecnai G2 Spirit BioTWIN FEI (Нидерланды). Образцы для ПЭМ готовили следующим образом: суспензию порошка

в гексане наносили на медную сетку с углеродным покрытием и образец сушили на воздухе.

В настоящей работе продукты IV – VI суспендировали в вазелиновом масле различной концентрации (0,025 – 0,5 %) для получения смазочной композиции, которая используется в небольших количествах на границе скольжения пары трения сталь – сталь в соответствии с стандартом ASTM G-99. В качестве основы смазочной композиции применяли чистое вазелиновое масло (ОАО “Реахим”, производитель “Верус-Ойл”, Индия), так как оно практически не имеет примесей и обладает низкими трибологическими свойствами. Вазелиновое масло и полученные продукты IV–VI взвешивали на аналитических весах. Затем полученные продукты IV–VI смешивали в стеклянном стакане со смазкой и одновременно диспергировали в ультразвуковом шейкере PSB-Hals в течение 15 мин для обеспечения равномерного диспергирования и хорошей стабильности суспензии.

Исследование противоизносных характеристик пары трения сталь – сталь в жидком парафине с добавкой продуктов IV – VI выполнено на четырехшариковой машине трения, в которой пара трения сталь – сталь представлена точечным контактом шариков. Шарика для испытаний изготавливали из стали ШХ-15 по ГОСТ 801-78, термически обработанной до твердости HRC 62-66. Диаметр шара $d = 0,5$ дюймов (12,7 мм). Перед началом испытания смазки все детали машин, с которыми она соприкасалась во время испытания, промывали гексаном. Три нижних подшипника были закреплены в чаше, заполненной смазочным составом. Верхний подшипник закрепляли в шпинделе станка. При испытаниях на четырехшариковой машине трения объективным параметром смазывающих свойств смазочных композиций являлся диаметр пятна износа, определяющий противоизносные свойства смазочной композиции. Испытания проводили в течение 3600 с при постоянной нагрузке 20 Н/м для определения степени износа испытуемых образцов путем измерения диаметра пятна износа каждого из трех шариков с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss AxioVert.A1 (Германия).

Результаты и обсуждение

Синтез и характеристика комплексов I–III

Комплексы I – III были синтезированы взаимодействием оксоакрилатов циркония с полипиридиновыми лигандами, такими как 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпири-

дин, которые являются распространенными лигандами в координационной химии и обычно образуют комплексы определенного состава [39, 40]. Синтез комплексов I – III проводили в две стадии. Сначала оксокластер циркония получали реакцией пропоксида циркония с акриловой кислотой в растворе *n*-пропанола, а затем добавляли этанольный раствор полипиридинового лиганда (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин или 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин).

Оксокластеры циркония являются стабильными соединениями, но они мономеризуются под действием сильных хелатирующих лигандов [12, 26, 41]. Аналогичные результаты были получены и для других полиядерных карбоксилатов металлов. Например, при взаимодействии биядерного акрилата меди(II) с 2,2'-бипиридином [42, 43] или 1,10-фенантролином [44] образуются моноядерные комплексы $\text{Cu}(\text{CH}_2=\text{COO})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})$. В наших системах оксокластеры циркония распадаются с образованием моноядерных комплексов I – III. В частности, исчезает полоса асимметричных валентных колебаний мостиков μ_{O} оксокластера циркония при 520 см^{-1} [23], что свидетельствует о распаде ядра кластера. Полоса $\nu(\text{C}=\text{C})$ (акрилат) наблюдается при $1638 - 1646 \text{ см}^{-1}$. Полосы, появляющиеся в ИК-спектрах в области $1600 - 1608 \text{ см}^{-1}$, характерны для полипиридиновых лигандов и сдвинуты по сравнению со свободными лигандами, что указывает на хелатную координацию [45]. Полосы $1530 - 1560$ и $1358 - 1370 \text{ см}^{-1}$ соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям COO -групп соответственно [46]. Различие между симметричной и антисимметричной полосами карбоксилат-иона $\Delta(\nu_{\text{ас}} - \nu_{\text{сим}})$ указывает на монодентатную координацию акрилат-иона. Присутствие молекул воды в комплексах I – III порождает большую полосу, которая появляется в диапазоне $3400 - 3422 \text{ см}^{-1}$ и соответствует валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$ [46].

Термические свойства комплексов I – III изучали методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии на воздухе. На термограмме комплекса I (рис. 1а) в интервале температур от 20 до $174 \text{ }^\circ\text{C}$ потеря массы составляет 4 % (рассчитано на дегидратацию 4,2 %). Наличие на кривой минимума, соответствующего пику при $307 \text{ }^\circ\text{C}$, свидетельствует о распаде комплекса. На этом участке кривой масса образца уменьшается на 25 % и фиксируется интенсивное выделение газообразных продуктов. Третий ярко выраженный минимум наблюдается при температуре $407 \text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается резкой потерей массы образца до

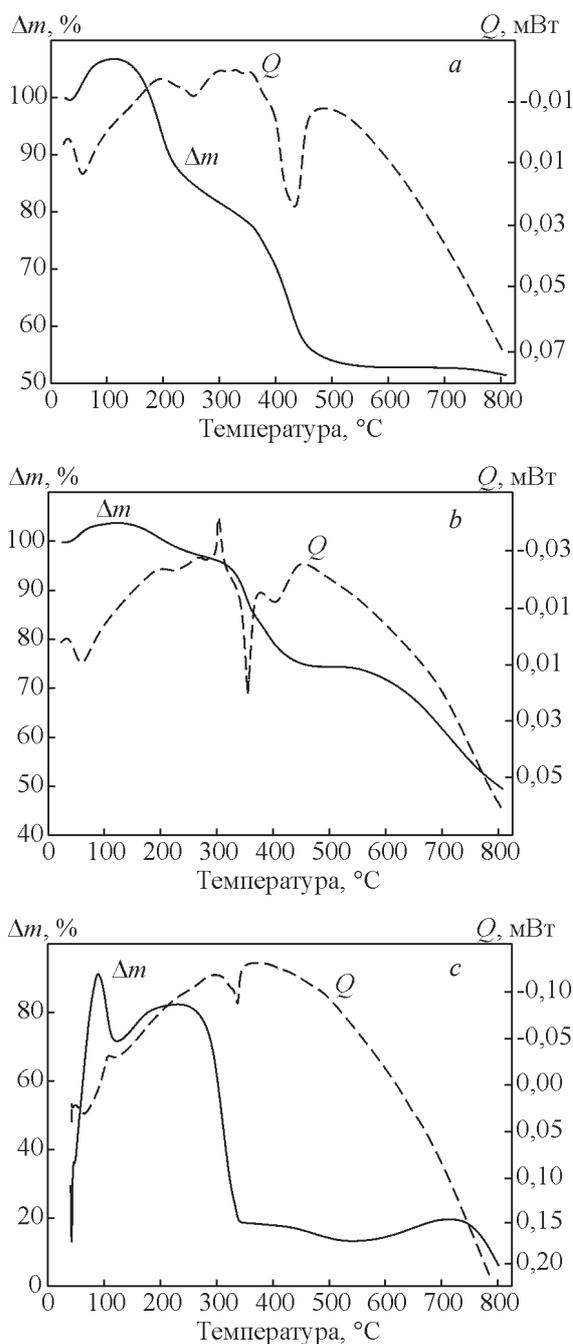


Рис. 1. Термограммы комплексов I (а), II (б), III (с).

Fig. 1. Thermograms of complexes I (a), II (b), III (c).

30 %. В интервале температур от 500 до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ соединение показало свою стабильность.

По данным термогравиметрии первая стадия термолита комплекса II (рис. 1б) протекает до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается небольшой потерей массы (менее 5 %) на фоне нарастающего экзотер-

мического эффекта от 0,005 до 0,05 мВт. На этом этапе исходный материал дегидратируется. Пик при 301 °С указывает на кристаллизацию продукта. В начале этого пика имеется небольшая почти вертикальная область, расположенная при температуре несколько ниже равновесной температуры кристаллизации, что соответствует эффекту, известному как переохлаждение расплава. Вторая стадия в интервале температур от 355 до 405 °С соответствует распаду комплекса и связана с кратковременным более значительным газовыделением, о чем свидетельствует наличие пиков на графике при 335 и 402 °С на фоне резкого усиления эндотермического эффекта. На этом этапе происходит значительная потеря массы исходного образца (до 25 масс. %). При температурах от 405 до 800 °С наблюдается постепенное усиление эндотермического эффекта на фоне потери массы до 25 %.

Комплекс III характеризуется небольшим минимумом в диапазоне температур от 20 до 100 °С, связанным с потерей воды (рис. 1с). В интервале температур от 280 до 340 °С наблюдается резкая потеря массы образца на 60 % и выделение газообразных продуктов, что свидетельствует о разложении комплекса. В интервале температур от 350 до 750 °С кривая характеризуется медленным эндотермическим эффектом, при этом масса образца практически не изменяется.

Получение и исследование наноматериалов

Учитывая результаты изучения термических свойств комплексов циркония I – III, их термолиз

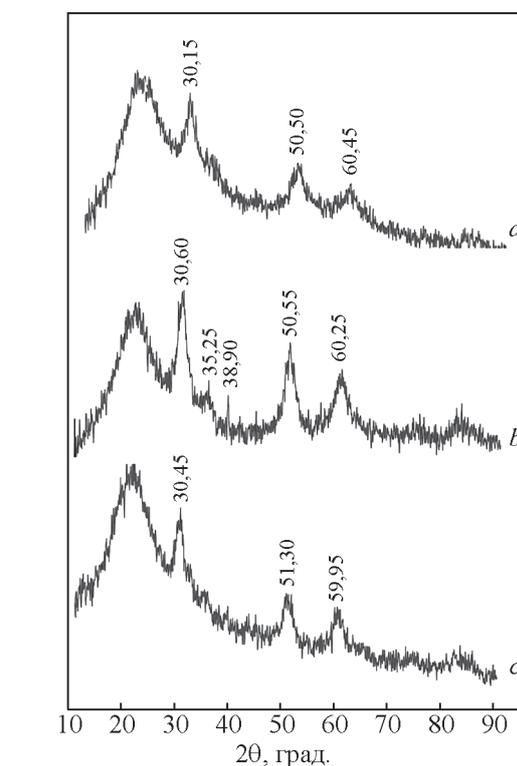


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов IV (a), V (b) VI (c).

Fig. 2. X-ray patterns of products IV (a), V (b), VI (c).

проводили при температуре 600 °С. Продукты, полученные термолизом комплексов I – III, были исследованы методом РФА (рис. 2), что позволило получить данные об их фазовом составе и размерах

Таблица 1

Анализ продуктов IV – VI

Table 1

Analysis of products IV–VI

Продукты	Угол, 2θ°	Межплоскостное расстояние, <i>d</i> , Å	Размер кристаллитов, <i>D</i> , нм	Интенсивность, <i>I</i> _{отн.} , отн.ед.
Продукт IV	30,60	2,921	4,8	100
	35,25	2,546	7,6	35
	38,90	2,315	8,0	39
	50,55	1,806	4,9	88
	60,25	1,536	5,0	60
Продукт V	30,15	2,964	3,6	100
	50,50	1,807	4,9	64
	60,45	1,531	8,4	55
Продукт VI	30,45	2,936	4,8	100
	51,30	1,781	6,6	59
	59,95	1,543	6,2	51

кристаллитов. Рентгенограммы продуктов IV – VI содержат четкие дифракционные пики, расположенные в диапазоне 2θ от $30,15$ до $30,60^\circ$, от $50,50$ до $51,30^\circ$ и от $59,95$ до $60,45^\circ$, что позволяет идентифицировать продукты как тетрагональную форму диоксида циркония (COD PDF 96-152-5707). Три наблюдаемых пика соответствуют дифракционным пикам (111), (202) и (301) кристаллического ZrO_2 соответственно [35, 47, 48]. При этом на дифрактограмме наблюдается широкий пик, соответствующий аморфной фазе, что может свидетельствовать о наличии углеродной матрицы во всех трех порошках, полученных в результате термоллиза. Эти данные демонстрируют успешный синтез и стабилизацию наночастиц фазы $t-ZrO_2$.

Результаты расчета межплоскостного расстояния и размеров кристаллитов представлены в табл. 1. Анализ и расчет размеров кристаллитов показывают, что во всех трех продуктах в диапазоне углов 2θ от $30,15$ до $30,60^\circ$ присутствует одна

и та же фаза диоксида циркония с размерами кристаллитов от $3,6$ до $4,8$ нм и индексами плоскости (111). Также во всех трех продуктах обнаружена фаза диоксида циркония с индексами плоскости (220) и размерами кристаллитов от $4,9$ до $6,6$ нм в диапазоне углов 2θ от $50,5$ до $51,3^\circ$. В диапазоне углов 2θ от $59,95$ до $60,45^\circ$ во всех образцах обнаружена фаза диоксида циркония ($t-ZrO_2$) с размерами кристаллитов от $5,0$ до $8,4$ нм и индексами плоскости (311). Продукт IV в отличие от других образцов содержит фазу диоксида циркония в диапазоне 2θ $35,25^\circ$ с размером кристаллитов $7,6$ нм и индексами плоскости (200), а также фазу диоксида циркония в диапазоне 2θ $38,9^\circ$ с размером кристаллитов 8 нм. Средние размеры кристаллитов составляют $6,06$, $5,63$ и $5,87$ нм для продуктов IV – VI, соответственно.

На рис. 3 представлены двумерные и трехмерные изображения наночастиц порошков, полученных в результате термоллиза комплексов

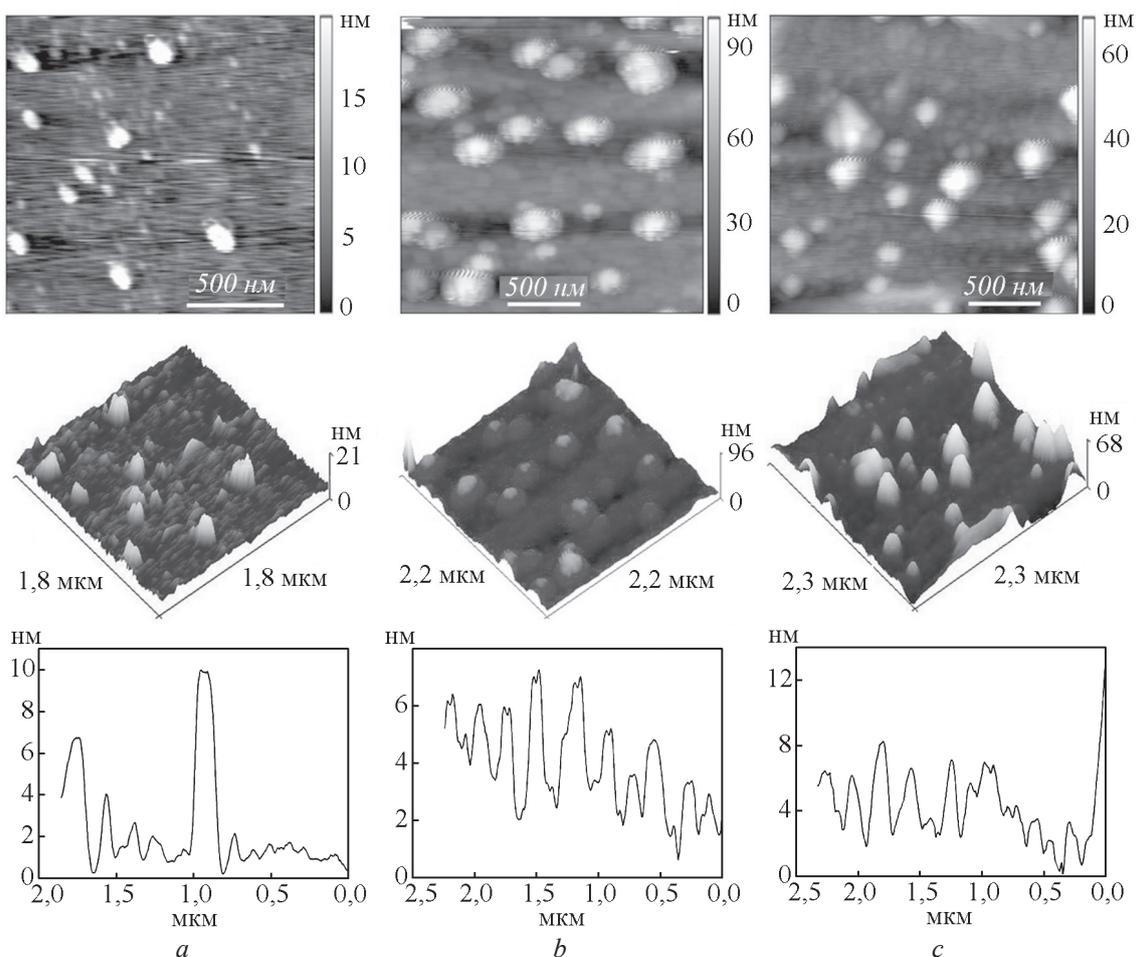


Рис. 3. Результаты АСМ для продуктов IV (a), V (b), VI (c).

Fig. 3. Results of atomic force microscopy for products IV (a), V (b), VI (c).

Результаты обработки изображений в программе Gwyddion

Table 2

Results of image processing in the Gwyddion program

Продукты	Среднеквадратичная шероховатость, R_q , нм	Максимальная высота пика, S_p , нм	Максимальная высота неровности профиля, R_z , нм
Продукт IV	2,82	10,05	19,97
Продукт V	8,95	106,1	120,9
Продукт VI	8,20	51,66	67,15

циркония I – III. Изучение размера частиц продукта IV (рис. 3a) показало, что наночастицы имеют диаметр менее 100 нм, а перепад высот по оси Z не превышает 26 нм. При этом наночастицы имеют преимущественно овальную форму и практически не имеют агломератов. Такие результаты могут быть связаны с достаточной стабильностью полученных наночастиц. Результаты АСМ продукта V показывают образование преимущественно сферических наночастиц. Однако размер частиц несколько меньше и составляет в среднем 100 нм (рис. 3b). Среднее распределение частиц по размерам вдоль

оси Z не превышает 100 нм. При этом наблюдается их агломерация, из-за чего образуются крупные кластеры с диаметром частиц до 350 нм и размером по оси Z до 1 мкм. Анализ результатов показывает, что частицы продукта VI (рис. 3c) имеют преимущественно сферическую форму со средним диаметром до 100 нм, при этом перепад высот по оси Z не превышает 68 нм. Также наблюдается частичная агломерация наночастиц оксида циркония в более крупные кластеры размером до 300 нм. Учитывая, что комплексы, используемые для получения оксида циркония, различаются только природой по-

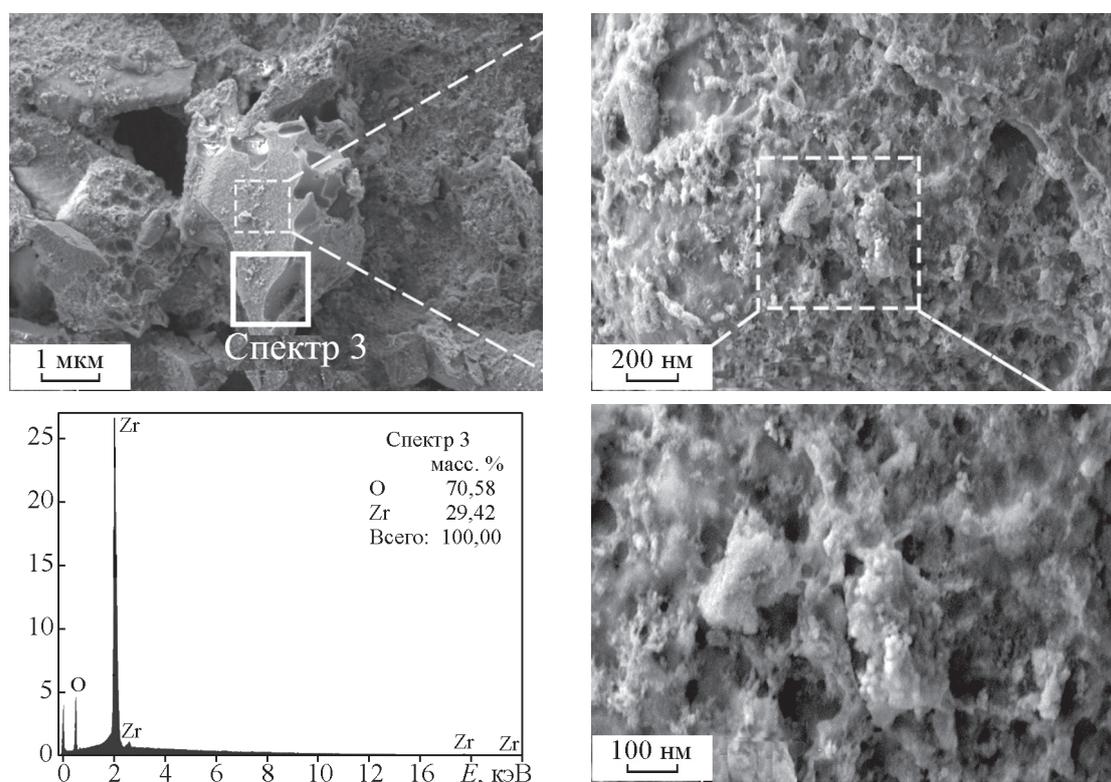


Рис. 4. СЭМ изображение и спектр энергодисперсионного анализа продукта IV.

Fig. 4. SEM image and energy dispersive analysis spectrum of product IV.

липиридиновых лигандов, можно сделать вывод, что введение таких лигандов оказывает влияние на форму и размер образующихся кристаллитов.

Следует отметить, что шероховатость играет важную роль в определении трибологического поведения поверхностей из-за поверхностных дефектов и крупных кристаллических агломератов в композиционных покрытиях [49, 50]. Поэтому для оценки рельефа поверхности наночастиц была проведена статистическая обработка изображе-

ний в программе Gwyddion [51]. Это позволило определить типичную среднеквадратичную шероховатость (R_q), максимальную высоту пика (S_p) и максимальную высоту неровности (R_z) (табл. 2).

СЭМ-исследование полученных продуктов IV–VI позволило установить их элементный состав и морфологию. Так, продукт IV имеет значительную агломерацию частиц с образованием структур размером до 300 нм, на которых можно выделить более мелкие частицы размером от 30

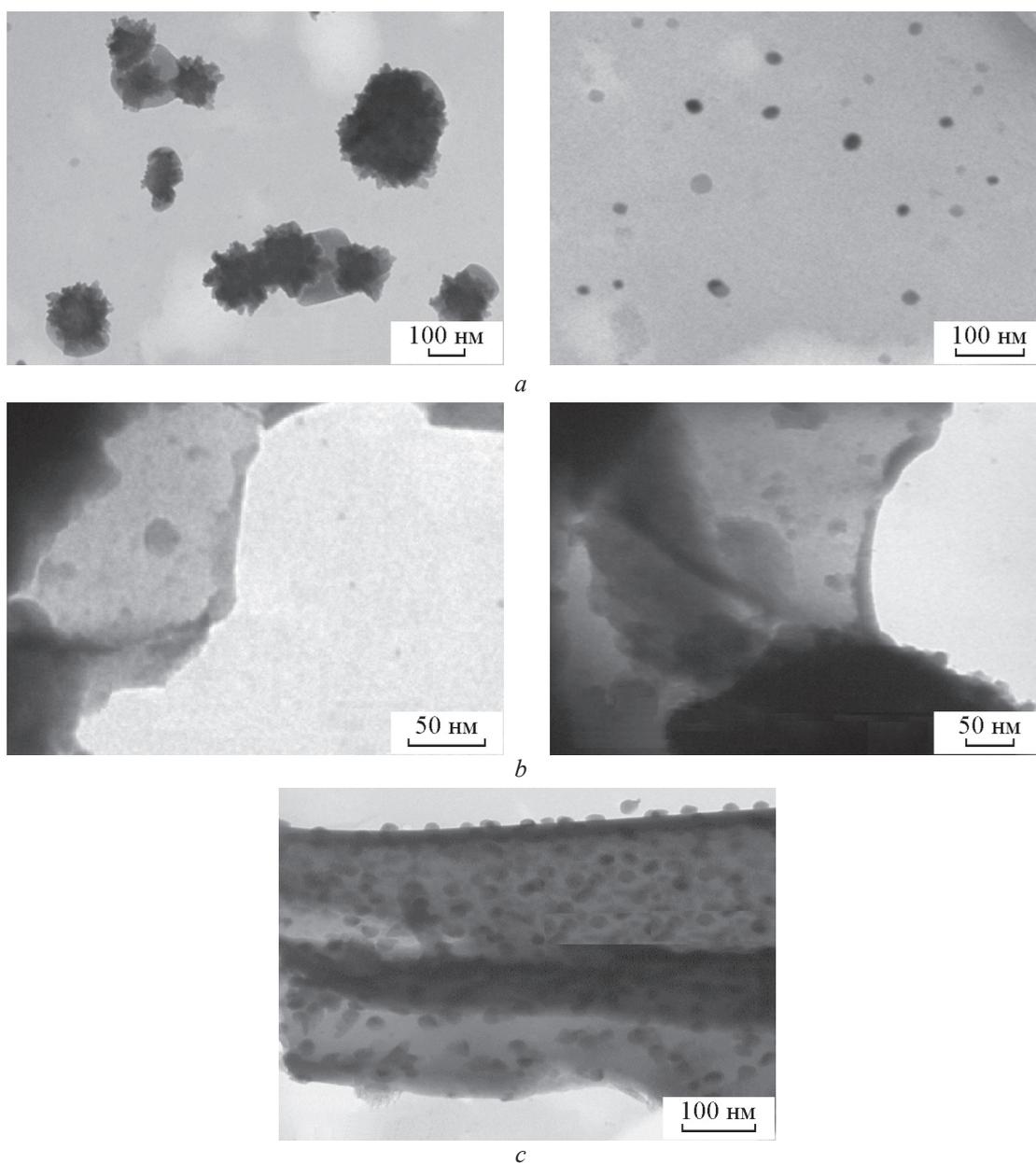


Рис. 5. ПЭМ изображения высокого разрешения продуктов IV (a), V (b), VI (c).

Fig. 5. High-resolution transmission electron microscopy images of products IV (a), V (b), and VI (c).

до 50 нм (рис. 4). При этом отчетливо видна углеродная матрица вещества, наличие которой также подтверждено методом рентгенофазового анализа. Полученный спектр ЭДА свидетельствует о том, что основной фазой синтезированного порошка является оксид циркония.

На ПЭМ изображениях высокого разрешения продукта IV видны агломераты оксида циркония неправильной формы со звездчатыми краями (рис. 5a). Размер частиц колеблется от 100 до 250 нм. Каждая такая частица, в свою очередь, состоит из отдельных частиц почти сферической формы размером 12 – 15 нм.

На СЭМ изображении продукта V видны агрегаты частиц размером от 200 до 600 нм. Также присутствуют сферические частицы размером от 100 до 200 нм. Спектр ЭДС продукта V указывает на то, что основной фазой является оксид циркония. Из результатов СЭМ следует, что порошок имеет неоднородную структуру. Порошковые наночастицы имеют форму, близкую к сферической, и их размер не превышает 200 нм. Наночастицы нестабильны и склонны к агрегации, что приводит к образованию гигантских структур с размерами более 600 нм. Продукт V состоит из частиц оксида циркония размером 7 – 10 нм (рис. 5b). Частицы имеют неправильную форму и распределены в объеме углеродной матрицы.

На СЭМ изображении продукта VI была выявлена достаточно сложная структура с крупными (около 1 мкм) и более мелкими порами от 100 до 300 нм, что свидетельствует о пористой структуре вещества. Наблюдаются агрегаты крупных частиц, на которых можно различить более мелкие частицы размером от 30 до 50 нм. При этом отчетливо видна углеродная матрица вещества, наличие которой также подтверждено методом РФА. Исследование методом АСМ полученного порошка показало значительную агломерацию частиц с образованием структур размером до 300 нм. Наблюдаются структуры с частицами и порами менее 100 нм. Полученные спектры ЭДА свидетельствуют о том, что основной фазой синтезированного порошка является оксид циркония. Из рис. 5c видно, что продукт VI имеет слоистый характер и образован отдельными частицами оксида циркония близкой к сферической форме размером 5 – 7 нм, распределенными в углеродной оболочке.

Трибологические свойства наноматериалов

Изучение противоизносных свойств смазочных материалов в зависимости от концентрации

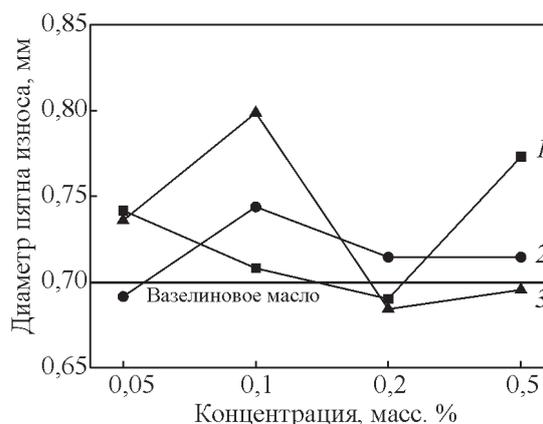


Рис. 6. Противоизносные свойства смазок на основе продуктов IV (1), V (2), VI (3).

Fig. 6. Antiwear properties of lubricants based on products IV (1), V (2), VI (3).

присадки на основе цирконий-содержащих продуктов IV – VI в базовом масле выявило некоторые различия. Так, при добавлении наночастиц продукта IV в вазелиновое масло в качестве присадки наименьший диаметр пятна износа наблюдается при концентрации порошка в смазке 0,2 % (рис. 6a). Использование продукта V в качестве присадки к базовому маслу помогает снизить диаметр пятна износа до 0,693 при концентрации 0,05 % (рис. 6b). Оптимальная концентрация продукта VI составляет 0,2 % (рис. 6c). При этой концентрации диаметр пятна износа составляет 0,685.

Такая зависимость противоизносных свойств для продуктов IV – VI — одинаковые диаметры пятна износа при разных концентрациях и природе добавки, может быть связана с различием размеров наночастиц оксида циркония. Высокая концентрация наночастиц размером до 300 нм в вазелиновом масле приводит к значительному абразивному износу поверхности стальных шариков в зоне трения. Меньшая концентрация таких частиц в смазочной композиции, наоборот, способствует образованию защитной противоизносной пленки на поверхности стали при трении качения в условиях жидкостной смазки. Наночастицы размером до 100 нм в смазке могут образовывать защитную пленку в зоне трения только тогда, когда их концентрация в смазке достаточна для инициирования этого процесса.

Выводы

Показано, что термолит оксиакрилатных комплексов циркония(IV) с полипиридиновыми лиган-

дами приводит к образованию наночастиц оксида циркония, равномерно распределенных в углеродной матрице.

Предлагаемый метод получения наночастиц достаточно простой и дешевый, что делает его подходящим для крупномасштабного производства.

Установлено, что размер кристаллитов оксида циркония составляет от 5,63 до 6,06 нм. Наночастицы оксида циркония имеют сферическую и овальную форму и склонны к агрегации.

Введение полипиридиновых лигандов в состав оксиакрилатных комплексов циркония влияет на форму и размер образующихся кристаллитов.

Исследование трибологических параметров пары трения сталь – сталь позволило подобрать оптимальную концентрацию наноразмерной добавки. Наночастицы в смазке могут образовывать защитную пленку в зоне трения только в том случае, если их концентрация в смазке достаточна для инициирования этого процесса.

Работа выполнена ДГИ в рамках государственного задания, государственный регистрационный номер АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119041090087-4 с использованием оборудования аналитического центра коллективного использования ИПХФ РАН.

Литература/ References

1. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. Review: recent advances in the chemistry of metal chelate monomers. *Journal of Coordination Chemistry*, 2017, v. 70, no. 9, pp. 1468 – 1527.
2. Whittell G.R., Hager M.D., Schubert U.S., Manners I. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers. *Native Materials*, 2011, v. 10, pp. 176 – 188.
3. Dzhardimalieva G.I., Yadav B.C., Singh S., Uflyand I.E. Self-healing and shape memory metallopolymers: state-of-the-art and future perspectives. *Dalton Transactions*, 2020, v. 49, pp. 3042 – 3087.
4. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. Nanostructured materials preparation via condensation ways. Dordrecht, Springer, 2014, 452 p.
5. Dell'Anna M.M., Romanazzi G., Mastrorilli P. Polymer supported catalysts obtained from metal-containing monomers. *Current Organic Chemistry*, 2013, v. 17, no. 12, pp. 1236 – 1273.
6. Chekhomova O.A., Klepov V.V., Pushkin D.V., Alekseev E.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Structural features of uranyl acrylate complexes with s-, p-, and d-monovalent metals. *Zeitschrift für Kristallographie, Crystalline Materials*, 2019, v. 234, no. 4, pp. 247 – 256.
7. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Макромолекулярные карбоксилаты металлов. – *Успехи химии*, 2008, т. 77, № 3, с. 259 – 301.
- Dzhardimalieva G.I., Pomogajlo A.D. Makromolekulyarnye karboksilyaty metallov [Macromolecular metal carboxylates]. *Macromolecular metal carboxylates. Russian Chemical Reviews*, v. 77, no. 3, pp. 270 – 315.
8. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Голубева Н.Д. Полимеры на основе непредельных алкоксидов тугоплавких металлов. Высокомолекулярные соединения. Серия С, 2011, т. 53, № 7, с. 1239 – 1245.
- Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Golubeva N.D. Polymers based on unsaturated alkoxides of refractory metals. *Polymer Science, Series C*, 2011, vol. 53, no. 1, ID 68.
9. Bouzat F., Darsy G., Foucaud S., Lucas R. Group 4 metal-containing polymers: an overview. – *Polymer Reviews*, 2016, v. 56, no. 2, pp. 187 – 224.
10. Kickelbick G., Schubert U. Oxozirconium methacrylate clusters: $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$ and $Zr_4O_2(OMc)_{12}$ (OMc = Methacrylate). *Chemische Berichte*, 1997, v. 130, no. 4, pp. 473 – 478.
11. Schubert U. Organofunctional metal oxide clusters as building blocks for inorganic-organic hybrid materials. *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, v. 31, no. 1, pp. 19 – 24.
12. Moraru B., Kickelbick G., Schubert U. Methacrylate-substituted mixed-metal clusters derived from zigzag chains of $[ZrO_8]/[ZrO_7]$ and $[TiO_6]$ polyhedra. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, v. 2001, no. 5, pp. 1295 – 1301.
13. Kickelbick G., Wiede P., Schubert U. Variations in capping the $Zr_6O_4(OH)_4$ cluster core: X-ray structure analyses of $[Zr_6(OH)_4O_4(OOC-CH=CH_2)_{10}]_2(\mu-OOC-CH=CH_2)_4$ and $Zr_6(OH)_4O_4(OOCR)_{12}(PrOH)$ (R = Ph, CMe = CH_2). *Inorganica Chimica Acta*, 1999, v. 284, no. 1, pp. 1 – 7.
14. Benedetti C., Cazzolaro A., Carraro M., Graf R., Landfester K., Gross S., Muñoz-Espí R. Dual Role of zirconium oxoclusters in hybrid nanoparticles: cross-linkers and catalytic sites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, v. 8, no. 39, pp. 26275 – 26284.
15. Trimmel G., Gross S., Kickelbick G., Schubert U. Swelling behavior and thermal stability of poly(methylmethacrylate) crosslinked by the oxozirconium cluster $Zr_4O_2(methacrylate)_{12}$. *Applied Organometallic Chemistry*, 2001, v. 15, no. 5, pp. 401 – 406.
16. Kreutzer J., Qin X.-H., Gorsche C., Peterlik H., Liska R., Schubert U. Variation of the crosslinking density in cluster-reinforced polymers. *Materials Today Communications*, 2015, v. 5, pp. 10 – 17.
17. Kreutzer J., Blaha P., Schubert U. Assessment of different basis sets and DFT functionals for the calculation of structural parameters, vibrational modes and ligand binding energies of $Zr_4O_2(carboxylate)_{12}$ clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, v. 1084, pp. 162 – 168.

18. Gao Y., Kogler R.F., Peterlik H., Schubert U. Ring-opening metathesis polymerizations with norbornene carboxylate-substituted metal oxo clusters. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, v. 16, no. 32, pp. 3268–3276.
19. Faccini F., Fric H., Schubert U., Wendel E., Tsetsge O., Mueller K., Bertagnolli H., Venzo A., Gross S. ω -Mercapto-functionalized hafnium- and zirconium-oxoclusters as nanosized building blocks for inorganic–organic hybrid materials: synthesis, characterization and photolith-ene polymerization. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, v. 17, no. 31, pp. 3297–3307.
20. Puchberger M., Kogler R.F., Myhedin J., Gross S., Fric H., Kickelbick G., Schubert U. Can the clusters $Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}$ and $[Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)_{12}]_2$ be converted into each other? *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, v. 2006, no. 16, pp. 3283–3293.
21. Kogler R.F., Jupa M., Puchberger M., Schubert U. Control of the ratio of functional and non-functional ligands in clusters of the type $Zr_6O_4(OH)_4(\text{carboxylate})_{12}$ for their use as building blocks for inorganic–organic hybrid polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, v. 14, no. 21, pp. 3133–3138.
22. Kreuzer J., Puchberger M., Artner C., Schubert U. Retention of the cluster core structure during ligand exchange reactions of carboxylato-substituted metal oxo clusters. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, v. 2015, no. 12, pp. 2145–2151.
23. Walther P., Puchberger M., Kogler R.F., Schwarz K., Schubert U. Ligand dynamics on the surface of zirconium oxo clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, v. 11, no. 19, pp. 3640–3647.
24. Schubert U. Surface chemistry of carboxylato-substituted metal oxo clusters – Model systems for nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, v. 350, pp. 61–67.
25. Moraru B., Kickelbick G., Battistella M., Schubert U. Degradation of a methacrylate-substituted oxozirconium cluster by acetylacetone. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001, v. 636, no. 1–2, pp. 172–174.
26. Kreuzer J., Czakler M., Puchberger M., Pittenauer E., Schubert U. On the question of site-selective ligand exchange in carboxylate-substituted metal oxo clusters. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, v. 2015, no. 17, pp. 2889–2894.
27. Guillerm V., Gross S., Serre C., Devic T., Bauer M., Férey G. A zirconium methacrylate oxocluster as precursor for the low-temperature synthesis of porous zirconium(IV) dicarboxylates. *Chemical Communications*, 2010, v. 46, no. 5, pp. 767–769.
28. Schubert U. Polymers reinforced by covalently bonded inorganic clusters. *Chemistry of Materials*, 2001, v. 13, no. 10, pp. 3487–2494.
29. Schubert U., Gao Y., Kogler F.R. Tuning the properties of nanostructured inorganic–organic hybrid polymers obtained from metal oxide clusters as building blocks. *Progress in Solid State Chemistry*, 2007, v. 35, no. 1, pp. 161–170.
30. Oliveira D.C., Macedo A.G., Silva N.J.O., Molina C., Ferreira R.A.S., Andre P.S., Dahmouche K., De Zea Bermudez V., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., Carlos L.D. Photopatternable di-ureasil–zirconium oxocluster organic–inorganic hybrids as cost effective integrated optical substrates. *Chemistry of Materials*, 2008, v. 20, no. 11, pp. 3696–3705.
31. Benedetti C., Flouda P., Antonello A., Rosenauer C., Pérez-Pla F.F., Landfester K., Gross S., Muñoz-Espí R. Zirconium oxocluster/polymer hybrid nanoparticles prepared by photoactivated miniemulsion copolymerization. *Nanotechnology*, 2017, v. 28, no. 36, ID 365603.
32. Soares B.G., Caplan S., Livi S., Gatti A., Ribeiro S.J.L. Zirconium-methacrylate oxoclusters as new hybrid materials for the modification of epoxy systems. *Journal of Materials Science*, 2015, v. 50, no. 7, pp. 2903–2913.
33. Bhagat S.D., Da Silva Filho E.B., Stiegman A.E. High refractive index polymer composites synthesized by cross-linking of oxozirconium clusters through thiolene polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2015, v. 300, no. 6, pp. 580–586.
34. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. Conjugated thermolysis of metal-containing monomers: toward core–shell nanostructured advanced materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, v. 30, no. 1, pp. 88–110.
35. Sliem M.A., Schmidt D.A., Bétard A., Kalidindi S.B., Gross S., Havenith M., Devi A., Fischer R.A. Surfactant-induced nonhydrolytic synthesis of phase-pure ZrO_2 nanoparticles from metal–organic and oxocluster precursors. *Chemistry of Materials*, 2012, v. 24, no. 22, pp. 4274–4282.
36. Uflyand I.E., Zhinzhiro V.A., Dzhardimalieva G.I. Coordination polymer based on nickel(II) maleate and 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine: synthesis, crystal structure and conjugated thermolysis. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, v. 30, no. 2, pp. 965–975.
37. Uflyand I.E., Tkachev V.V., Zhinzhiro V.A., Drogan E.G., Burlakova V.E., Sokolov M.E., Panyushkin V.T., Baimuratova R.K., Dzhardimalieva G.I. Synthesis, crystal structure, thermal properties of copper(II) acrylate complex with 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine and its use in nanomaterials science. *Journal of Molecular Structure*, 2022, v. 1250, part 3, ID 131909.
38. Sorin E.S., Baimuratova R.K., Chernyayev D.A., Korchagin D.V., Uflyand I.E., Dzhardimalieva G.I. New mixed-ligand metal-containing monomer based on cobalt acrylate and 4-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine ligand: synthesis, characteristics and thermal properties. *Key Engineer Materials*, 2021, v. 899, pp. 37–44.
39. Wei C., He Y., Shi X., Song Z. Terpyridine-metal complexes: Applications in catalysis and supramolecular chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, v. 385, pp. 1–19.
40. Winter A., Newkome G.R., Schubert U.S. Catalytic applications of terpyridines and their transition metal complexes. *ChemCatChem*, 2011, v. 3, no. 9, pp. 1384–1406.

41. Faccioli F., Bauer M., Pedron D., Sorarù A., Carraro M., Gross S. Hydrolytic stability and hydrogen peroxide activation of zirconium-based oxoclusters. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, v. 2015, no. 2, pp. 210 – 225.
42. Scăețeanu G.V., Chifiriuc M.C., Bleotu C., Kamerzan C., Măruțescu L., Daniliuc C.G., Maxim C., Calu L., Olar R., Badea M. Synthesis, structural characterization, antimicrobial activity, and in vitro biocompatibility of new unsaturated carboxylate complexes with 2,2'-bipyridine. *Molecules*, 2018, v. 23, no. 1, ID 157.
43. Badea M., Olar R., Măruțescu L., Vasile G. Thermal behavior of some new complexes bearing ligands with polymerisable groups. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, v. 85, no. 2, pp. 285 – 288.
44. Badea M., Olar R., Marinescu D., Vasile G. Some new acrylate complexes as a criterion in their selection for further co-polymerization reaction. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, v. 80, no. 3, pp. 683 – 685.
45. Ye B.-H., Tong M.-L., Chen X.-M. Metal-organic molecular architectures with 2,2'-bipyridyl-like and carboxylate ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, v. 249, pp. 545 – 565.
46. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Hoboken: Wiley, 2009, 432 p.
47. Joo J., Yu T., Kim Y.W., Park H.M., Wu F., Zhang J.Z., Hyeon T. Multigram scale synthesis and characterization of monodisperse tetragonal zirconia nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, v. 125, no. 21, pp. 6553 – 6557.
48. Tan D., Teng Y., Liu Y., Zhuang Y., Qiu J. Preparation of zirconia nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid. *Chemistry Letters*, 2009, v. 38, no. 11, pp. 1102 – 1103.
49. Magonov S.N., Whangbo M.-H. *Surface analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis*. Weinheim: Wiley, 2008, pp. 47 – 63.
50. Janus J., Fauxpoint G., Arntz Y., Pelletier H., Etienne O. Surface roughness and morphology of three nanocomposites after two different polishing treatments by a multitechnique approach. *Dental Materials*, 2010, v. 26, no. 5, pp. 416 – 425.
51. Nečas D., Klapetek P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Central European Journal of Physics*, 2012, v. 10, pp. 181 – 188.

Статья поступила в редакцию — 18.02.2022 г.

после доработки — 26.04.2022 г.

принята к публикации — 28.04.2022 г.

Джардималиева Гульжиган Исаковна — *Институт проблем химической физики РАН (142432, Черноголовка, Московская область, пр. академика Семенова, 1), доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией, специалист в области металлополимеров и наноматериалов. E-mail: dzhardim@icp.ac.ru.*

Уфлянд Игорь Ефимович — *Южный федеральный университет (344006, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105), доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области координационной химии и наноматериалов. E-mail: ieuffyand@sfedu.ru.*

Жинжило Владимир Анатольевич — *Южный федеральный университет (344006, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105), кандидат химических наук, старший преподаватель, специалист в области координационной химии и наноматериалов. E-mail: i06993@yandex.ru.*

Дроган Екатерина Геннадьевна — *Донской государственный технический университет (344000, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат технических наук, старший преподаватель, специалист в области трибологии и наноматериалов. E-mail: ekaterina.drogan@gmail.com.*

Бурлакова Виктория Эдуардовна — *Донской государственный технический университет (344000, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области трибологии и наноматериалов. E-mail: vburlakova@donstu.ru.*

Synthesis of zirconium(IV) oxyacrylate complexes with polypyridine ligands and their use as precursors of nanomaterials with antiwear properties

G. I. Dzhardimalieva, I. E. Uflyand, V. A. Zhinzhilo, E. G. Droган, V. E. Burlakova

In the present work, complexes of zirconium(IV) oxyacrylate with polypyridine ligands 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, and 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine were obtained for the first time and characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, thermogravimetry and differential scanning calorimetry. Thermolysis of these complexes at 600 °C made it possible to obtain nanosized zirconium oxides, which were studied by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy, and atomic force microscopy. The average crystallite size of the obtained zirconium oxide nanoparticles is 5.63 – 6.06 nm. Zirconium oxide nanoparticles are characterized by spherical and oval shapes. The products have been tested as anti-wear additives in lubricating oils. The optimal concentrations of nanoparticles were determined, at which the antiwear properties of the lubricant are best manifested.

Keywords: oxyacrylates, polypyridine ligands, thermolysis, nanomaterials, lubricant additives.

Dzhardimalieva Gulzhian — Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (142432, Chernogolovka, Moscow Region, Academician Semenov Ave., 1), Dr Sci (Chem), professor, head of laboratory, specialist in the field of metallopolymers and nanomaterials. E-mail: dzhardim@icp.ac.ru.

Uflyand Igor — Southern Federal University (344006, Rostov-on-Don, Bolshaya Sadovaya St., 105), Dr Sci (Chem), professor, head of department, specialist in the field of coordination chemistry and nanomaterials. E-mail: ieufllyand@sfnedu.ru.

Zhinzhilo Vladimir — Southern Federal University (344006, Rostov-on-Don, Bolshaya Sadovaya St., 105), PhD (Chem), senior lecturer, specialist in the field of coordination chemistry and nanomaterials. E-mail: i06993@yandex.ru.

Drogan Ekaterina — Don State Technical University (344000, Rostov-on-Don, Gagarin Square, 1), PhD (Eng), senior lecturer, specialist in the field of tribology and nanomaterials. E-mail: ekaterina.drogan@gmail.com.

Burlakova Victoria — Don State Technical University (344000, Rostov-on-Don, Gagarin Square, 1), Dr Sci. (Eng), professor, head of department, specialist in the field of tribology and nanomaterials. E-mail: vburlakova@donstu.ru.