

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.49 + 541.64 + 543.226

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОЛИЗА СОЛЕЙ МАЛЕИНОВОЙ И ФТАЛЕВОЙ
КИСЛОТ Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) С ОБРАЗОВАНИЕМ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

© 2019 г. Л. И. Юданова^{a,*}, В. А. Логвиненко^{a,b}, Л. А. Шелудякова^{a,b}, И. В. Корольков^{a,b},
Н. А. Рудина^c, А. В. Ищенко^{b,c}, Н. И. Алферова^a

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

^b Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^c Российская академия наук, Сибирское отделение, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

* e-mail: judanova@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.10.2018 г.

После доработки 15.10.2018 г.

Принята к публикации 13.11.2018 г.

Установлена взаимосвязь структурных и термоаналитических характеристик разложения кислых малеатов и фталатов Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II). Температура начала первой и второй стадии разложения увеличивается в ряду, как кислых малеатов $Cu \leq Fe < Co < Ni$, так и фталатов $Fe \leq Co < Ni < Cu$, а длины связей $M-O_{H_2O}$ и $M-O_{аниона}$ в структурах этих соединений уменьшаются. Температура начала декарбонирования кислых малеатов и фталатов на третьей стадии уменьшается в ряду: $Fe > Co > Ni > Cu$. Размер металлических наночастиц, находящихся дополнительно в полимерной или графеновой оболочке, увеличивается от 3.5 до 5 нм (Co) и от 4.5 до 7 нм (Ni) при переходе от композитов, полученных разложением кислых малеатов к кислым фталатам. В полимерную матрицу композитов, полученных термолизом кислых малеата и фталата Cu(II), внедрены полимерные конгломераты, содержащие наночастицы меди без оболочки, средний размер которых увеличивается от 7.5 до 50 нм.

Ключевые слова: термическое разложение, малеаты, орто-фталаты, наночастицы, переходные металлы, композиты металл/полимер, катализаторы, квантово-размерный эффект

DOI: 10.1134/S004445371907032X

Термическое разложение солей дикарбоновых непредельных (акриловой, малеиновой, fumarовой) и ароматической (орто-фталевой) кислот Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) представляет саморегулируемый процесс, позволяющий одновременно осуществлять синтез наноразмерных металлических частиц (НРЧ) и их стабилизацию полимерной матрицей [1–4].

Бурно развивающейся в последнее десятилетие областью применения НРЧ является катализ различных процессов, например, реакций Фишера–Тропша [5, 6] и выращивания углеродных нанотрубок (УНТ) [7–9]. Уменьшение размера частиц ниже порогового предела, который в большинстве случаев варьируется от 1 до 100 нм, приводит к скачкообразному изменению и появлению новых свойств, среди которых усиление каталитической активности НРЧ. Следствием квантово-размерного эффекта может явиться уменьшение температуры выращивания УНТ,

что наблюдается в экспериментах с использованием в качестве катализаторов наночастиц переходных металлов, получаемых термическим разложением солей карбоновых кислот.

Методом CVD в среде Ag при температуре 850°C проведено выращивание углеродных азотсодержащих CN_x -нанотрубок с использованием в качестве катализаторов НРЧ Co (12 нм), Ni (30 нм) или Co/Ni (25 нм), получаемых термическим разложением кислых малеатов [7].

Уменьшение размера НРЧ Co, Ni или Co/Ni, полученных разложением твердых растворов тартратов состава $Ca_{0.96}M_{0.04}C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ($M = Co(II), Ni(II), Co/Ni$), до 5.5–6.5 нм, и использование их в качестве катализаторов роста УНТ привело к понижению температуры синтеза до 800°C [8].

Применение в качестве катализатора роста углеродных нанотрубок атомов Co ($d_{Co} = 2.5 \text{ \AA}$), по-

лученных термолизом твердого раствора состава $[(\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ и внедренных в структуру ZnO , позволило понизить температуру синтеза УНТ до 500°C [9].

Задачей настоящей работы является установление корреляции между структурными и термоаналитическими характеристиками прекурсоров – кислых малеатов и фталатов Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) и строением композитов, получаемых их разложением, а также размером металлических наночастиц, внедренных в полимерную матрицу этих композитов с целью получения НРЧ диаметром не более 10 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание кристаллов солей малеиновой и орто-фталевой кислот переходных металлов Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , используемых в качестве прекурсоров, проводили из водных растворов по методике, изложенной в [10]. Выход кристаллического продукта составил 90–95%.

Содержание металлов в прекурсорах и композитах определяли атомно-абсорбционным методом на АА-спектрофотометре Z-8000. Элементный анализ на содержание углерода и водорода выполняли на СНН-анализаторе (серия Еуго ЕА 3000). Содержание элементов в соединениях соответствует расчетному в пределах точности определения: ± 0.5 мас. % в обоих методах. Состав кислых солей отвечает формулам $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ – для малеатов и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2$ – для фталатов ($\text{M} = \text{Fe(II)}$, Co(II) , Ni(II)); $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2]$ – для соединений меди.

Рентгенографическое исследование, как исходных солей, так и продуктов их разложения проводили на дифрактометрах ДРОН-УМ1, Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni фильтр, комнатная температура).

Процессы термического разложения изучали термогравиметрическим (ТГ), дифференциально-термическим (ДТА) и дифференциально-термогравиметрическим (ДТГ) методами в токе He на С-дериватографе (МОМ, Венгрия) при нагревании до температуры 500°C (точность измерения температуры $\pm 10^\circ\text{C}$). Масса образцов в опытах: 20–50 мг при точности определения потери массы $\pm 0.1\%$, скорость нагрева 2–10 К/мин, держатель образца – керамический микротигель, ток гелия $60 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Инфракрасные спектры прекурсоров и композитов регистрировали на фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 400–4000 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с KBr .

Газообразные продукты разложения кислых малеатов и фталатов переходных металлов исследовали на масс-спектрометре МИ-1201 в вакууме 5×10^{-8} – 10^{-7} Торр при повышении температуры до $\sim 350^\circ\text{C}$.

Продукты термического разложения соединений на различных стадиях этого процесса изучали методами электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6460LV (JEOL-Япония) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) на микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением по решетке 1.4 Å. Локальный рентгеновский микроанализ (ЭДРМА) элементного состава образцов проводили на спектрометре “Phoenix” с Si(Li) детектором и разрешением по энергии порядка 130 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование структур кислых малеатов и фталатов Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) показало, что во всех случаях координационным полиэдром атомов переходных металлов является искаженный октаэдр [10–14].

В кислых малеатах $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ ($\text{M} = \text{Fe(II)}$, Co(II) , Ni(II)) (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$) [10, 11], являющихся полимерами, вершины этого октаэдра заняты четырьмя кислородами молекул H_2O и двумя кислородами анионов малеиновой кислоты. Длины связей $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\text{M}-\text{O}_{\text{аниона}}$ в этих структурах уменьшаются от Fe(II) к Ni(II) (табл. 1). При резком различии длин связей между атомом металла и кислородами молекул воды, например, в кислом малеате Co(II) разница составляет 0.086 Å, различия в длинах связей $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\text{M}-\text{O}_{\text{аниона}}$ в кислых малеатах меньше: для соли кобальта они равны 0.078 и 0.08 Å соответственно. В кислом малеате $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (пр. гр. $I2/m$, $Z = 2$) [12] координационный октаэдр претерпевает значительное искажение за счет большого различия длин связей $\text{Cu}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\text{Cu}-\text{O}_{\text{аниона}}$ ($l_{\text{max}} = 0.721$ Å). Стабилизация анионов во всех структурах малеатов осуществляется внутримолекулярной водородной связью. Расстояние $(\text{O}(\text{H})\cdots\text{O})$ увеличивается от 2.426 до 2.436 Å в ряду солей от Fe(II) к Ni(II) [13] и уменьшается при переходе к кислому малеату Cu(II) (2.409 Å) [12].

В слоистых структурах кислых фталатов состава $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Fe(II)}$, Co(II) , Ni(II)) (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$) в вершинах координационного октаэдра атомов металлов находятся только кислороды молекул H_2O [13]. Длины связей $\text{Co}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ в октаэдре приведены в табл. 1. В анионах кислых фталатов Fe(II) , Co(II) , Ni(II) внутримолекулярная водородная связь отсутствует.

В вершинах координационного полиэдра атома меди в структуре $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)_2]$ (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$), являющегося полимером, находятся два атома кислорода H_2O и четыре кислородных атома бифталат-анионов (по два атома от двух различных анионов) [14]. Максимальное различие длин связей $\text{Cu}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\text{Cu}-\text{O}_{\text{аниона}}$ составляет 0.747 \AA . В структуре обнаружена внутримолекулярная водородная связь (2.42 \AA).

Различие в структурных характеристиках кислотных малеатов и фталатов Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) коррелирует с различием в ИК-спектрах. Например, интенсивные полосы $\nu(\text{OH})$ молекул H_2O в спектрах кислотных малеатов находятся в более высокочастотной области по сравнению со спектрами кислотных фталатов. Полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ в области $1627-1620 \text{ см}^{-1}$ в спектрах кислотных малеатов связаны с колебаниями кратной связи. Тогда как в спектрах кислотных фталатов наблюдаются полосы в области $1588-1576 \text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний ароматического цикла.

Процесс термолитиза кислотных малеатов и фталатов переходных металлов условно можно разделить на три макростадии [4, 10, 15]:

1. Дегидратация.
2. Элиминирование половины содержащихся бималеат- или бифталат-анионов у кислотных малеатов или фталатов Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) с одновременной деструкцией этих анионов, а также полимеризацией образующихся мономеров и продуктов их разложения при термолитизе кислотных малеатов.
3. Декарбокислирование промежуточных фаз — малеатов или фталатов с образованием комплексов, содержащих металлические НРЧ, внедренные в полимерную матрицу. На этой стадии последовательно-параллельно проходит несколько процессов: зародышеобразование и рост металлических зародышей, полимеризация органических продуктов термолитиза (с образованием полимерной матрицы), и полимеризация их на поверхности металлических частиц с образованием полимерной или графеновой оболочки.

Дополнительной стадией разложения кислотного малеата Cu(II) является изомеризация *цис*- в *транс*-форму с восстановлением Cu(II) \rightarrow Cu(I) и образованием фумарата одновалентной меди. Изомеризацию и низкие температуры термолитиза кислотного малеата Cu(II) можно объяснить уменьшением стабильности соединения в связи с полным заполнением *d*-подуровня меди. Термическое разложение кислотного фталата Cu(II) на третьей стадии также протекает с восстановлением катиона меди и образованием промежуточной фазы — фталата одновалентной Cu(I).

В ряду переходных металлов температура начала дегидратации повышается, как у кислотных ма-

Таблица 1. Некоторые расстояния (d , Å) в координационных полиэдрах кислотных малеатов Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и кислотных фталатов Co(II), Cu(II)

| Связь | Fe | Co | Ni | Cu |
|--|----------|-----------|----------|----------|
| Кислые малеаты [10, 11] | | | | |
| $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ | 2.148(1) | 2.129(1) | 2.083(1) | 1.959(2) |
| $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ | 2.082(1) | 2.043(1) | 2.024(1) | 1.933(2) |
| $\text{M}-\text{O}_{\text{аниона}}$ | 2.157(1) | 2.121(1) | 2.078(1) | 2.682(2) |
| $\text{O}(\text{H})\cdots\text{O}$ | 2.426 | 2.427 | 2.436 | 2.409 |
| | Co | | Cu | |
| Кислые фталаты [13, 14] | | | | |
| $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ | 2.105(2) | 2.061(11) | 1.930(8) | |
| $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ | 2.014(2) | 2.011(8) | | |
| $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ | 2.128(2) | 2.089(11) | | |
| $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ | 2.054(3) | 2.047(6) | | |
| $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ | 2.150(3) | 2.095(3) | 1.967(8) | |
| $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ | 2.047(3) | 2.036(8) | | |
| $\text{M}-\text{O}_{\text{аниона}}$ | — | — | 2.677(5) | |
| $\text{O}(\text{H})\cdots\text{O}$ | — | — | 2.42 | |

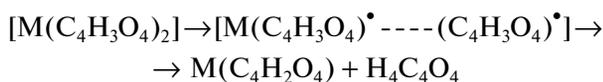
леатов Cu ($45, 75^\circ\text{C}$) < Fe ($65, 100^\circ\text{C}$) < Co ($70, 110^\circ\text{C}$) < Ni ($105, 130^\circ\text{C}$), так и у фталатов Fe ($50, 65^\circ\text{C}$) \leq Co ($50, 75^\circ\text{C}$) < Ni ($75, 105^\circ\text{C}$) < Cu (120°C), что находится в согласии со структурными параметрами: длины связей $\text{M}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ в этих рядах уменьшаются. Более высокие температуры дегидратации кислотных малеатов по сравнению со фталатами можно связать с уменьшением длин этих связей в малеатах.

Поскольку молекулы воды участвуют в образовании основного каркаса в структурах кислотных малеатов и фталатов переходных металлов, дегидратация должна вносить существенные изменения в эти структуры, возможно их разрушение. Согласно данным РФА твердые продукты дегидратации этих соединений становятся рентгеноаморфными, за исключением термолитиза кислотного фталата Cu(II) [15].

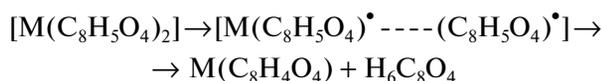
При разложении кислотных солей на второй стадии температура увеличивается, для малеатов: Cu (120°C) \approx Fe (120°C) < Co (125°C) < Ni (140°C), для фталатов: Fe (90°C) < Co (100°C) < Ni (135°C) < Cu (145°C), при этом расстояния $\text{M}-\text{O}_{\text{аниона}}$ в рядах этих соединений уменьшаются.

На второй стадии разложения происходит элиминирование половины бималеат- или бифталат-анионов. При разрыве одной из связей $\text{M}-\text{O}_{\text{аниона}}$ вторая связь будет удлиняться в результате тепловых колебаний решетки, приводя к изменению дентности лигандов. Так, например, в образовавшихся промежуточных малеатах Co(II) и Ni(II) лиганды проявляют тетрадентатную функцию [10].

Реакция элиминирования является гетероли-тической. Однако можно предположить, что на второй стадии происходит образование переходного состояния – радикальной пары, разрыв которой с последующим переносом электронов возможен в ходе эксперимента. Подтверждением механизма может служить присутствие в газообразных продуктах разложения дегидратированных кислых малеатов и фталатов радикалов малеиновой или *орто*-фталевой кислот.



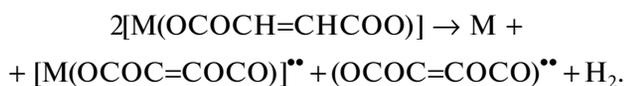
и



Из приведенных уравнений следует, что при рекомбинации радикальных пар происходит образование промежуточных фаз: малеатов или фталатов переходных металлов и кислот.

Температура начала декарбоксилирования на третьей стадии уменьшается в ряду кислых малеатов: Fe (355°C) > Co (350°C) > Ni (300°C) > Cu (225°C), кислых фталатов: Fe (365°C) > Co (340°C) > Ni (300°C) > Cu (250°C) и совпадает с температурой начала разложения безводных малеатов и *орто*-фталатов аналогичных переходных металлов [13, 17].

Незначительное различие длин связей M–O_{аниона} (Co–O = 2.075(5), 2.090(5) Å, Ni–O = 2.082(5), 2.095(5) Å, Cu–O = 1.97(2), 2.00(2) Å) в образующихся промежуточных фазах – малеатах кобальта, никеля [10] и меди [12] при разложении кислых малеатов делает вероятным на третьей стадии одновременный разрыв этих связей по схеме, предложенной в [2]:



На дифрактограммах продуктов разложения кислых малеатов зафиксировано появление рефлексов металлов, которые могут служить катализаторами дальнейшего процесса. Радикальная полимеризация полученных мономеров на второй ступени третьей стадии сменяется каталитической полимеризацией продуктов термолитиза на поверхности металлических наночастиц. Полимеризация сопровождается каталитическим гидрированием тройной связи. Полимер R(CHCH)R (R = •C≡CH) преобразуется в сетчатую структуру с системой сопряженных кратных связей (–CH=CH–(C)_x–)_n. Образование оболочки: полимерной вокруг НРЧ Со и графеновой – вокруг наночастиц Ni является результатом каталитической полимеризации. Отсутствие оболочки вокруг НРЧ Fe, в композите, получаемом разложе-

нием кислого малеата, по-видимому, свидетельствует о недостаточной каталитической активности металла.

Включение в процесс термолитиза кислого малеата Cu(II) дополнительной стадии – изомеризации *цис*- в *транс*-форму с восстановлением Cu(II) до Cu(I) и одновременным разложением малеата и фумарата Cu(I) усложняет схему этого процесса, как показано в [16].

Механизм реакций термолитиза кислых фталатов Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) после дегидратации отличается от механизма кислых малеатов. Образование полимерной матрицы начинается только на третьей стадии, протекающей в две ступени, при термолитизе промежуточных фаз – фталатов переходных металлов. При радикальном механизме полимеризации на первой ступени, на второй реализуется, по-видимому, каталитическая полимеризация. (На дифрактограммах продуктов разложения обнаружены рефлекс металлов.)

Обращает на себя внимание кардинальное различие газообразных продуктов термолитиза кислых малеатов и фталатов. Методом масс-спектрометрии установлено, что продуктами разложения кислых малеатов на второй и на третьей стадии (а также четвертой стадии кислого малеата Cu(II)) являются пары H₂O, H₂C₄O₃, C₂H₂, CO, CO₂, альдегиды ацетиленкарбоновой C₂H₂CO и малоновой CH₄(CO)₂ кислот [10]. На второй стадии процесса термолитиза кислых фталатов Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) образуются только H₂O и фталевый ангидрид (H₄C₈O₃), тогда как на третьей стадии выделяются дифенилен C₁₂H₈, CO₂ и флуорен (C₆H₄)₂CH₂ [15].

Присутствие дифенилена на третьей стадии указывает на наличие в продуктах реакции 1,2-дегидробензола. Это соединение крайне неустойчиво и не выделено в свободном состоянии. Однако, оно может полимеризоваться, как с образованием дифенилена и трифенилена, так и с другими продуктами разложения, в частности, флуореном. При двухступенчатом разложении на третьей стадии можно предположить, что на первой ступени происходит образование матрицы композитов при полимеризации 1,2-дегидробензола. На второй ступени это соединение полимеризуется с флуореном с образованием углеродно-полимерной оболочки вокруг НРЧ Со и Ni или полимерных конгломератов, в которые внедрены наночастицы Cu. Вокруг НРЧ Fe, внедренных в полимерную матрицу композита при разложении кислого фталата, оболочка отсутствует.

Наночастицы металлов, средний размер которых увеличивается от 3.5 до 5 нм (Со) и от 4.5 до 7 нм (Ni), в полимерной или графеновой оболочке получены при термолитизе кислых малеатов и

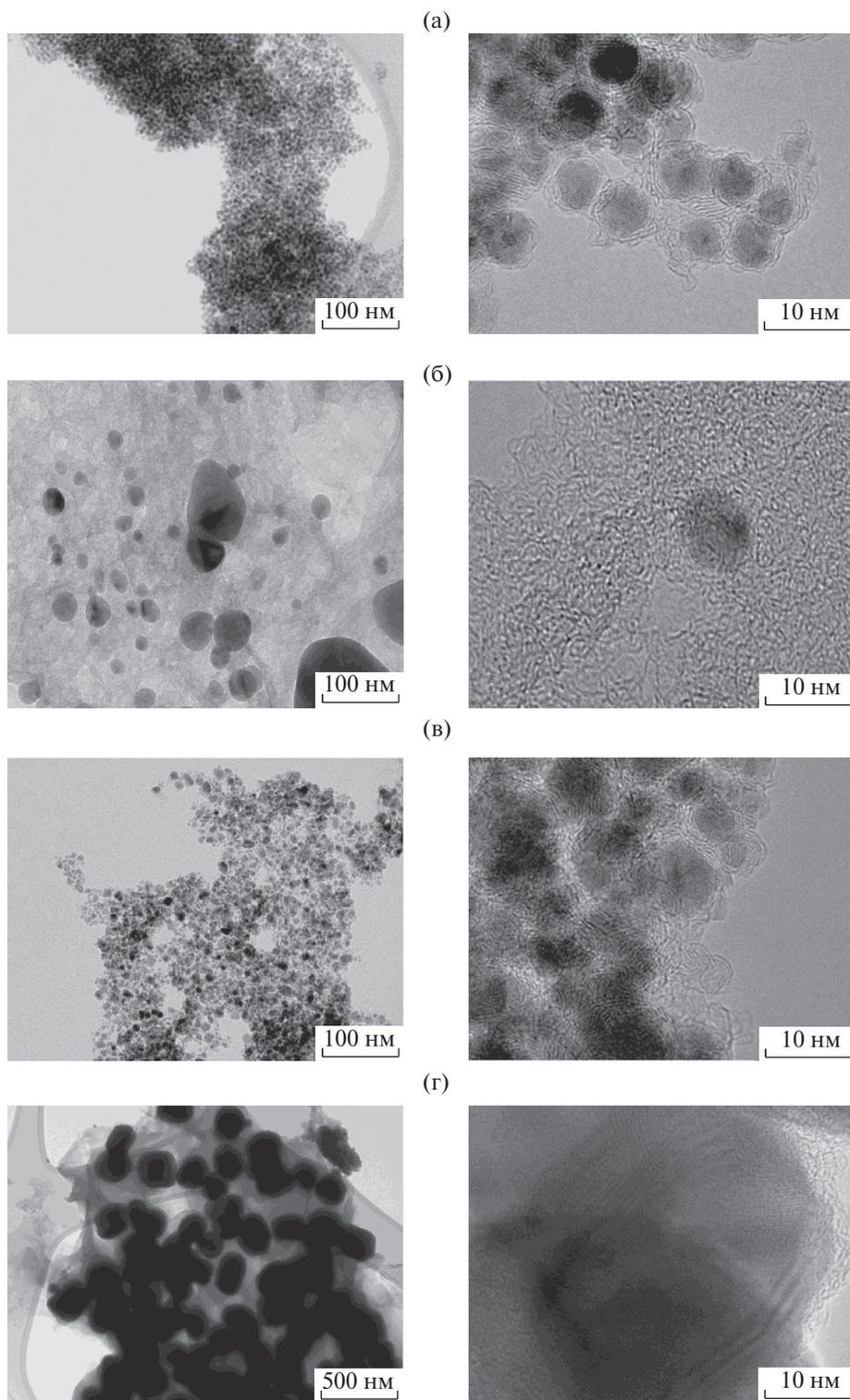


Рис. 1. ПЭМ-изображения НРЧ Ni и Cu, внедренных в полимерную матрицу композитов, полученных разложением кислых малеатов (а, б) и фталатов (в, г).

фталатов Co(II) (рис. 1а, 1в) и Ni(II). Размер металлических НРЧ Fe при разложении кислых малеата или фталата достигает 150 нм.

В полимерную матрицу композитов, полученных разложением кислых малеатов Cu(II), внедрены сферические конгломераты (50–200 нм),

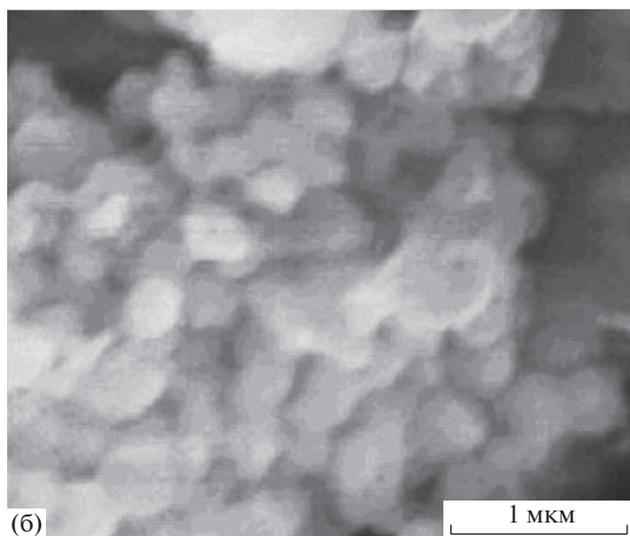
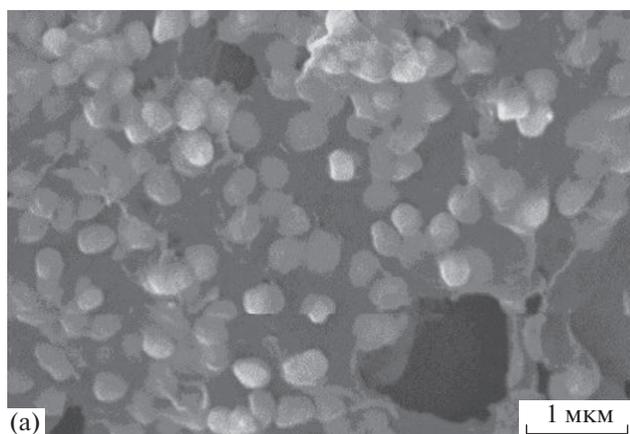


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии композитов, полученных разложением кислого фталата Cu(II), до (а) и после (б) обработки селективными растворителями.

содержащие множество сферических НРЧ меди без оболочки со средним диаметром 7.5 нм. При разложении кислых фталатов Cu(II) диаметр НРЧ меди, внедренных в полимерную матрицу конгломератов, достигает 50 нм (рис. 1б, г).

Увеличение размера металлических НРЧ при переходе от композитов, получаемых термическим разложением кислых малеатов к кислым фталатам, коррелирует с составом и строением углеродно-полимерной матрицы. Состав композитов, полученных разложением кислых малеатов переходных металлов, можно представить: $M@(-CH=CH-(C)_x-)_n$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu$); кислых фталатов: $M@(-(C_6H_4)-C-C-CH=CH-C-C-)_n$ ($M = Fe, Co, Ni$) и $Cu@(-(C_6H_4)-CH=CH-)_n$. Данные элементного анализа соответствуют этому составу. Соотношение С:Н в композитах с Fe, Co, Cu, полученных разложением кислых малеатов, $\approx 3 : 2$, в композите с Ni $\approx 5 : 2$; при разложе-

нии кислых фталатов это соотношение составляет в композитах с железом, кобальтом и никелем $\approx 2 : 1$, с медью $\approx 4 : 3$.

Исследование ИК-спектров композитов подтверждает предложенный состав. В спектрах композитов, полученных разложением кислых малеатов Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), в области 1620–1591 cm^{-1} обнаружены полосы поглощения $\nu(C=C)$ колебаний кратной связи. Полосы $\nu(C=C)$ колебаний ароматического цикла присутствуют в спектрах композитов, полученных разложением кислых фталатов, в области 1585–1571 cm^{-1} , кроме того, в спектрах этих композитов обнаружены полосы в области 1656–1620 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям кратной связи $\nu(C=C)$ алкенов. В области 3030–3010 cm^{-1} спектров композитов, полученных разложением всех соединений, проявляются полосы поглощения $\nu(C-H)$, и полосы $\delta(C-H)$, относящиеся к деформационным колебаниям, в области 750 cm^{-1} . Полосы в области $\sim 950 cm^{-1}$ в спектрах композитов обусловлены колебаниями $\delta(-C-C-)$ связи скелетной группы.

Особенность композита, полученного разложением кислого фталата Cu(II), а именно, выделение конгломератов с НРЧ меди (рис. 2), выявлена при последовательной его обработке растворителями: толуолом и ацетонитрилом. При упаривании экстракта получена коричневая твердая смола, состоящая из растворимой в толуоле и ацетонитриле коричневой смолы, представляющей, по-видимому, полимерную матрицу, и светло-желтой смолы, малорастворимой в толуоле и нерастворимой в ацетонитриле, и составляющей полимерную основу конгломератов. Соотношение С:Н в коричневой смоле $\sim 3:2$, соответствует соотношению этих элементов в дифенилене $C_{12}H_8$. Тогда как соотношение С:Н в светло-желтой смоле $\sim 4:3$ (такое же, как соотношение этих элементов в первичном композите), а следовательно, состав полимерной матрицы конгломератов можно представить, как $(-(C_6H_4)-(-CH=CH-))_n$. Следует отметить, что при содержании Cu (~ 70 мас. %) композит из конгломератов обладает диэлектрическими свойствами.

Авторы благодарят Н.Ф. Бейзель, А.П. Зубареву и О.С. Кошечеву за проведение элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Potogailo A.D., Kestelman V.N.* Metallopolymer nanocomposites. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2005. 564 p.
2. *Розенберг А.С., Александрова Е.И., Ивлева Н.П. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 265.

3. *Potogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Rozenberg A.S., Muraviev D.M.* // *J. Nanoparticles Research*. 2003. V. 5. P. 497.
4. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Шелудякова Л.А. и др.* // *Координац. химия*. 2017. Т. 43. Вып. 7. С. 421.
5. *Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н. и др.* *Нанокатализ в современной химии и химической технологии*. Волгоград: ВолгГТУ, 2016. 272 с.
6. *Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю.* // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. Вып. 2. С. 84–96.
7. *Kudashov A.G., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. et al.* // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 9048.
8. *Shlyakhova E.V., Yudanov N.F., Shubin Yu.V. et al.* // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 1701.
9. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Корольков И.В. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. № 11. С. 1753.
10. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Шелудякова Л.А. и др.* // *Журн. неорганической химии*. 2014. Т. 59. № 10. С. 1420.
11. *Rama K. Barman, Rajesh Chakrabarty, Birinchi K. Das.* // *Polyhedron*. 2002. V. 21. P. 1189.
12. *Prout C.K., Carruthers J.R. and Rossotti F.J.* // *J. Chem. Soc. (A)*. 1971. P. 3342.
13. *Adiwidjaja G., Rossmanith E., Küppers H.* // *Acta Cryst.* 1978. V. B34. P. 3079.
14. *Cingi M., Guastini C., Musatti A., Nardelli M.* // *Ibid.* 1969. B25. P. 1833.
15. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Юданов Н.Ф. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 6. С. 896.
16. *Carr N.J., Galwey A.K.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1988. V. 84(5). P. 1357.