

ОКСОАКРИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА(IV) С ПОЛИПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК ПРЕКУРСОРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ПРОТОВОИЗНОСНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2022 г. Г. И. Джардималиева^{a,b}, И. Е. Уфлянд^c, В. А. Жинжило^{c,*}, Е. Г. Дроган^d,
В. Э. Бурлакова^d, В. А. Ирха^e

^a Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^b Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, 125993, Россия

^c Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^d Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, 344000, Россия

^e Московский государственный университет технологий и управления имени К. Г. Разумовского
(Первый казачий университет), Москва, 109004 Россия

*e-mail: zhinzhilo@sfedu.ru

Поступило в редакцию 26 мая 2022 г.

После доработки 26 мая 2022 г.

Принято к печати 10 июля 2022 г.

Комплексы оксоакрилатов титана(IV) с полипиридиновыми лигандами – 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином – синтезированы и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК спектроскопии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Термолизом этих комплексов при 600°C получены наноразмерные оксиды титана, которые были исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и атомно-силовой микроскопии. Средний размер кристаллитов сферической или овальной формы полученных наночастиц оксида титана – 2.71–5.58 нм. Полученные соединения прошли испытания в качестве противоизносных присадок к смазочным маслам. Определены оптимальные концентрации наночастиц, при которых противоизносные свойства смазочного материала проявляются наилучшим образом.

Ключевые слова: оксоакрилаты, полипиридиновые лиганды, термолиз, наночастицы, смазочные присадки

DOI: 10.31857/S0044460X22100122, **EDN:** JYLA KC

В последние годы значительно возросло внимание исследователей к металлоорганическим мономерам с ненасыщенными связями, способным вступать в реакции (со)полимеризации [1]. Металлоорганические мономеры позволяют получать в одну стадию различные полимерные материалы, в том числе мягкие функциональные материалы [2], самовосстанавливающиеся и материалы с памятью формы [3], функциональные наноматериалы [4] и высокоэффективные катализаторы на полимерных

носителях [5]. Наиболее подробные исследования металлоорганических мономеров проведены на примере непредельных карбоксилатов металлов, в частности, акрилатов металлов [6]. Карбоксилатные комплексы имеют чрезвычайно богатый химический состав, в основном из-за различных способов координации карбоксилатных групп и их своеобразной пространственной архитектуры [7].

Металлоорганические мономеры на основе титана широко используются в качестве прекур-

соров при производстве оксидной керамики для полупроводниковой электроники и защитных термостойких покрытий [8, 9]. Основной метод их получения – взаимодействие алкоксипроизводных титана с ненасыщенными кислотами, в зависимости от условий реакции и природы исходных реагентов приводящий к нормальным солям [10] или к полиядерным оксокарбоксилатам [11, 12]. Акрилатзамещенные кластеры титана наиболее изучены и часто используются благодаря простоте получения и высокой стабильности [13–15]. Эти кластеры относятся к семейству функционализированных оксокластеров четырехвалентных переходных металлов, которые включают ядро из неорганического оксида металла Ti–O–Ti, окруженное оболочкой карбоксилатного лиганда. Структура таких оксокластеров характеризуется расположением бабочки с четырьмя атомами металла в одной плоскости, координирующими 12 потенциально полимеризуемых акрилатных лигандов. Ядро стабильного в растворе оксокластера получено с использованием различных монокарбоксилатных взаимозаменяемых линкеров [16]. Ядра кластеров имеют диаметр в диапазоне 0.8–1.5 нм. И ядро кластера, и общая симметрия кластера до и после пост-синтетического преобразования одинаковы, поэтому пост-синтетические процессы лигандного обмена – важное средство модификации лигандной оболочки кластеров или наночастиц [17]. Оксокластеры широко используются в качестве молекулярных и структурно фиксированных строительных блоков для синтеза неорганических и органических гибридных материалов [18–22]. 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 получены радикальной сополимеризацией метилметакрилата с кластерами: $Ti_6O_4(OC_2H_5)_8[CH(CH_3)=CHCOO]_8$ [23], $Ti_6O_4(OC_2H_5)_8[CH(CH_3)=CHCOO]_8$, $Ti_6O_4(O^iC_3H_7)_8(CH_2=CHCOO)_8$, $Ti_4O_2(O^iC_3H_7)_6(CH_2=CHCOO)_6$, $Ti_4O_2(O^iC_3H_7)_6[CH(CH_3)=CHCOO]_6$ [24].

В последние годы развивается новое направление использования металлоорганических мономеров в качестве прекурсоров наноструктурирован-

ных материалов, получаемых термоллизом – одним из самых простых и недорогих способов синтеза наночастиц с узким распределением по размерам, с малыми дефектами в структуре кристалла и настраиваемыми формами [25].

Перспективный класс металлоорганических мономеров – разнолигандные комплексы, включающие ненасыщенную карбоновую кислоту и сильные хелатирующие лиганды [26, 27]. Сведения о таких комплексах титана отрывочны, а исследования кинетики их термоллиза и свойств образующихся при термоллизе наноматериалов не проводились.

Нами получены новые комплексы оксоакрилатов титана с полипиридинными лигандами – 2,2'-бипиридином (L^1), 1,10-фенантролином (L^2) или 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином (L^3) – и изучены их термические свойства. Полученные комплексы использованы для получения наноразмерных оксидов титана, которые исследованы методами рентгенофазового анализа, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с целью определения их химической структуры и морфологии. Кроме того, наноразмерные оксиды металлов были исследованы в качестве противоизносных присадок к смазочным материалам.

Комплексы **1–3** синтезированы взаимодействием оксоакрилата титана с 2,2'-бипиридином (bipy), 1,10-фенантролином (phen) и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином (4-Ph-tpy), которые часто применяются в координационной химии в качестве лигандов и образуют стабильные комплексы [29, 30]. Синтез комплексов **1–3** проводили в две стадии. Сначала получали оксокластер акрилата титана из пропоксида титана и акриловой кислоты в пропан-1-оле, затем добавляли этанольный раствор полипиридинового лиганда ($L^1–L^3$).

Оксокластеры титана – стабильные соединения, мономеризующиеся под действием сильных хелатирующих лигандов [11, 31]. Аналогичные результаты были получены и для других полиядерных неперелых карбоксилатов металлов. Например, при взаимодействии биядерного акрилата меди(II) с bipy [32, 33] или с phen [34] образуются моноядерные комплексы $[Cu(L)(CH_2=CHCOO)_2(H_2O)]$.

Полученные нами оксокластеры титана распались с образованием моноядерных комплексов **1–3**. Полоса $\nu(\text{C}=\text{C})$ (акрилат) наблюдается при $1638\text{--}1646\text{ см}^{-1}$. Полосы, появляющиеся в ИК спектрах в области $1600\text{--}1608\text{ см}^{-1}$, характерные для полипиридиновых лигандов, сдвинуты по сравнению со свободными соединениями, что указывает на хелатную координацию [35]. Полосы при $1530\text{--}1560$ и $1358\text{--}1370\text{ см}^{-1}$ соответствуют антисимметричным и симметричным колебаниям карбоксилатных групп [36]. Разница между симметричными и антисимметричными колебаниями карбоксилат-иона ($\Delta(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})$) указывает на монодентатную координацию акрилат-иона. Присутствие молекул воды в комплексах **1–3** подтверждается широкой полосой, которая появляется в диапазоне $3400\text{--}3422\text{ см}^{-1}$ и соответствует валентным колебаниям $\nu(\text{O-H})$ [36].

Термические свойства комплексов **1–3** изучали методами ТГА и ДСК на воздухе. На термограмме комплекса **1** первый эндотермический пик наблюдается при 65°C и сопровождается небольшой потерей веса (примерно 5.34%). На этой стадии происходит дегидратация исходного комплекса **1** (вычислено 5.19%) и наблюдается кратковременное незначительное газовыделение. В интервале температур от 200 до 400°C наблюдается серия минимумов на фоне слабо выраженных эндотермических реакций, сопровождающихся выделением газообразных веществ. Дальнейшее нагревание приводит к разрушению органического компонента комплекса и образованию конечных продуктов термической деструкции. В интервале температур от 400 до 600°C масса образца практически не изменялась, что характеризует устойчивость комплекса на фоне постепенно изменяющегося эндотермического эффекта. На термограмме комплекса **2** первый эндотермический минимум, связанный с дегидратацией комплекса, наблюдается при 75°C . При повышении температуры от 150 до 450°C теряется 45% массы на фоне эндотермического пика при 330°C . В диапазоне температур от 450 до 550°C наблюдается еще один минимум при потере 10% массы образца. Дальнейшее повышение температуры характеризуется постепенным слабовыраженным эндотермическим эффектом без изменения массы образца, что свидетель-

ствует об устойчивости комплекса. Кривая ТГА и ДСК для комплекса **3** имеет два ярко выраженных участка – до 180°C и от 180 до 500°C . В интервале $20\text{--}120^\circ\text{C}$ происходит потеря кристаллизационной воды (найденно 6% , вычислено 6.52%), а в диапазоне $120\text{--}180^\circ\text{C}$ потеря массы, вероятно, связана с удалением адсорбированной влаги из пор. В этом же интервале температур на кривой ДСК наблюдается эндотермический пик с максимальной температурой 102.6°C . В диапазоне от 180 до 500°C деструкция органического компонента комплекса протекает с наиболее значительной потерей массы в интервале температур от 390 до 440°C . В этом же интервале на кривой ДСК появляются два последовательных эндотермических эффекта при 410.3 и 416.9°C с энерговыделением 1.72 и 1.56 Вт/г соответственно.

Учитывая результаты изучения термических свойств комплексов титана **1–3**, их термолиз проводили при 600°C . Анализ рентгенограмм продуктов термолиза **4–6** позволил однозначно установить, что их основная фаза – диоксид титана (рис. 1).

Характерные пики, соответствующие фазе анатаза диоксида титана (COD PDF 96-900-9087), присутствуют на всех рентгенограммах и находятся в диапазонах 2θ 25 , 38 , 48 , 55 , 62 , 70 , 75 , 83° . На рентгенограммах всех образцов в области аморфного углерода наблюдается размытый пик, который может характеризовать присутствие углеродной матрицы в образующихся наноразмерных оксидах. Результаты расчета межплоскостного расстояния и размеров кристаллитов представлены в табл. 1. В результате анализа установлено, что наночастицы, полученные термическим разложением комплекса **1**, имеют размер кристаллитов $1.13\text{--}25.22\text{ нм}$. Диоксид титана, полученный термическим разложением комплекса **2**, состоит из наночастиц с размером кристаллитов $1.06\text{--}13.59\text{ нм}$. Размер кристаллитов TiO_2 , полученного термолизом комплекса **3**, составляет $1.06\text{--}8.51\text{ нм}$. Средний размер кристаллитов **4–6** – 5.58 , 3.94 и 2.71 нм соответственно.

Детальное исследование размерных характеристик синтезированного TiO_2 проведено с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Перед нанесением образца на подложку порошок 30 мин обрабатывали в ультразвуковой ванне. Ше-

Таблица 1. Анализ продуктов термолита 4–6^a

Продукт термолита	2 θ , град	d , Å	D , нм	$I_{\text{отн}}$	
4	25.40	3.507	1.49	100	
	37.85	2.377	1.13	48	
	48	1.895	1.73	50	
	54.05	1.697	2.29	49	
	55.40	1.658	4.73	39	
	62.80	1.480	2.31	39	
	68.65	1.367	3.71	16	
	70.25	1.340	3.46	23	
	75.15	1.264	4.49	23	
	82.85	1.165	10.84	20	
	83.85	1.165	25.22	15	
	5	25.04	3.504	1.27	100
		37.79	2.382	1.06	63
47.84		1.903	1.61	53	
54.24		1.692	2.14	37	
55.19		1.665	3.28	20	
62.54		1.485	2.33	30	
69.11		1.359	4.23	10	
70.53		1.336	5.64	5	
75.44		1.261	4.28	19	
82.94		1.164	13.59	9	
6	25.45	3.500	1.49	100	
	38.10	1.564	1.46	56	
	48.05	1.893	1.52	64	
	54.55	1.682	1.06	47	
	62.95	1.476	2.21	35	
	69.10	1.359	2.51	20	
	70.25	1.340	3.41	24	
	75.20	1.263	2.25	28	
	83.20	1.161	8.51	18	

^a Все измерения соответствуют фазе α -TiO₂.

роховатость играет важную роль в определении трибологического поведения поверхностей из-за поверхностных дефектов и крупных кристаллических агломератов в композиционных покрытиях [37, 38]. Поэтому для оценки рельефа поверхности наночастиц была проведена статистическая обработка изображений в программе Gwyddion [39]. Результаты АСМ выявили существенные различия в размере и форме частиц продуктов термолита 4–6. Как следует из результатов АСМ (рис. 2а), в продукте термолита 4 находятся наночастицы размером менее 100 нм преимущественно сферической формы. Наночастицы слабо агломерированы,

образуя кластеры размером до 250 нм. Результаты АСМ продукта термолита 5 (рис. 2б) также указывают на сферическую форму частиц. Размер полученных частиц около 100 нм, при этом размер частиц по оси Z не превышает 20 нм. АСМ частиц продукта термолита 6 (рис. 2в) позволил установить, что их размер значительно больше по сравнению с частицами в продуктах термолита 4 и 5, но не превышает 150 нм. Частицы имеют преимущественно овальную форму. Исследование полученного порошка методом АСМ свидетельствует о значительном укрупнении частиц с образованием агломератов размером до 500 нм.

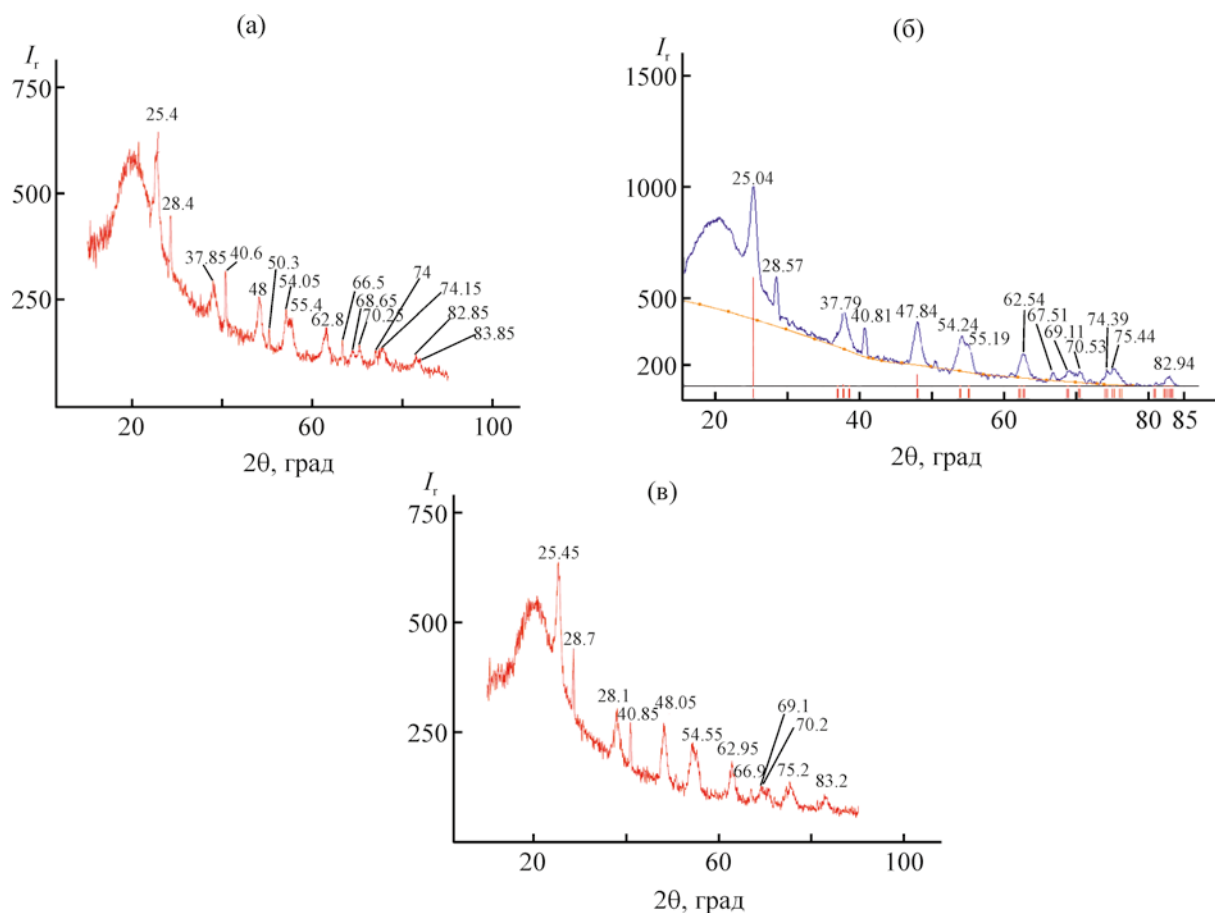


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов термоллиза **4** (а), **5** (б) и **6** (в).

По результатам СЭМ продуктов термоллиза **4–6** установлены их элементный состав и морфология. Наночастицы продукта термоллиза **4** размером менее 100 нм образуют пористые структуры (рис. 3). Полученный спектр энергодисперсионного анализа свидетельствует о том, что основная фаза синтезированного порошка – оксид титана.

Изображения образца продукта термоллиза **4**, полученные с помощью ПЭМ высокого разрешения, показывают, что в нем присутствуют агломераты оксида титана размером до 200 нм (рис. 4а). Края частиц неровные. При большем увеличении заметно, что каждый агломерат образован частицами оксида титана с размерами 5–8 нм. Агломерация, показанная на изображениях, вероятно, связана с методом подготовки образца для ПЭМ: частицы осаждают на медную сетку, затем растворитель удаляют высушиванием.

Из результатов СЭМ следует, что продукт термоллиза **5** имеет неоднородную структуру. Наночастицы порошка имеют форму, близкую к сферической, а их размер не превышает 50 нм. Наночастицы нестабильны и склонны к сильной агрегации, что приводит к образованию гигантских структур размером более 470 нм. Поверхность неоднородна, имеются перепады высот и включения неправильной формы. Анализ спектра энергодисперсионного анализа показывает, что основная фаза в образце – диоксид титана. На фотографии ПЭМ виден агломерат оксида титана в виде круглой частицы размером 80 нм, состоящей из отдельных сферических частиц оксида титана размером 10–15 нм (рис. 4б).

Согласно данным энергодисперсионного анализа, продукт термоллиза **6** представляет собой преимущественно диоксид титана. Полученный

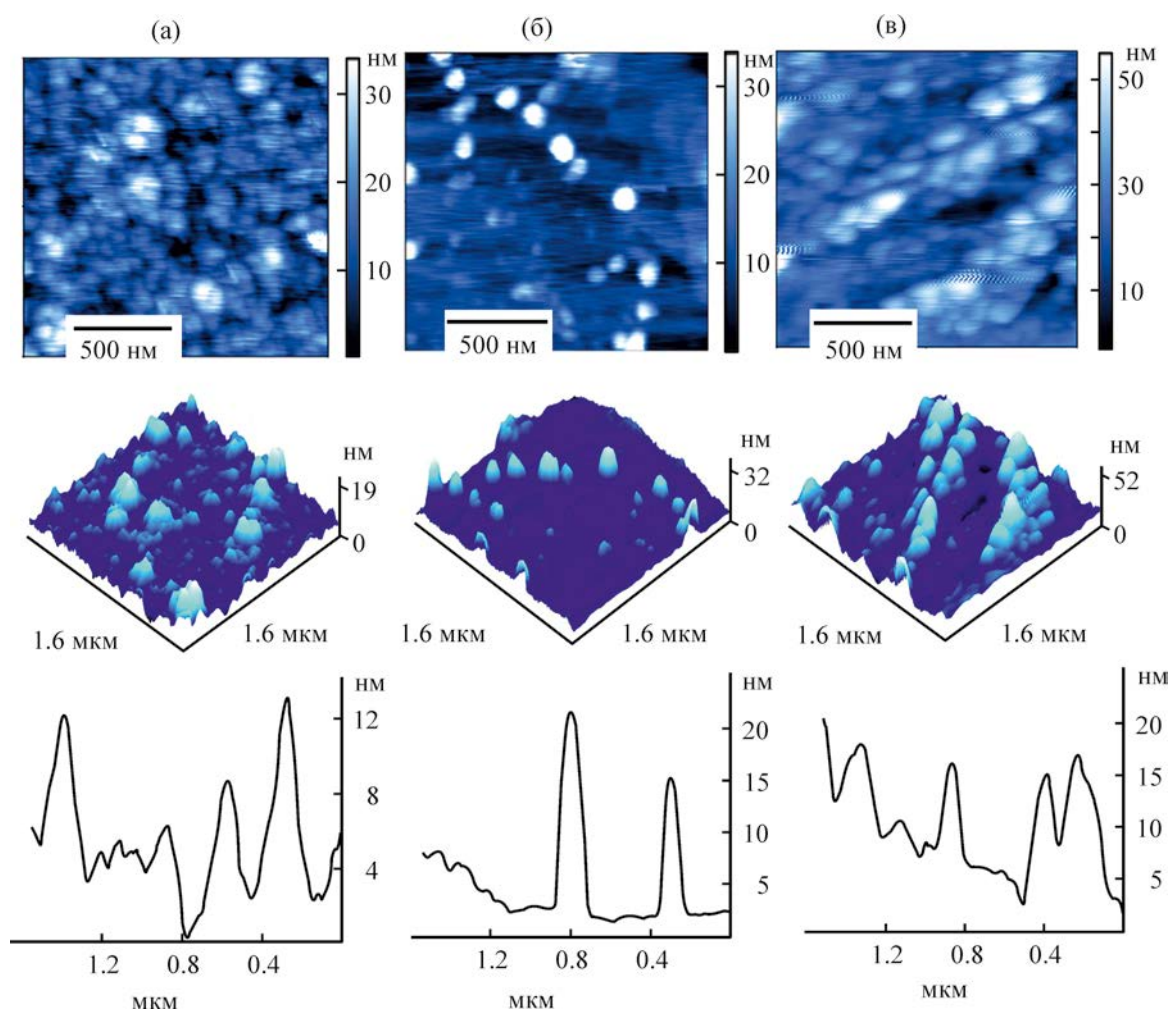


Рис. 2. Результаты АСМ для продуктов термолиза 4 (а), 5 (б) и 6 (в).

порошок имеет пористую структуру, состоящую из множества близко расположенных наночастиц размером менее 150 нм, что подтверждается результатами АСМ. На рис. 4в видны агломерированные частицы оксида титана неправильной формы размером до 20 нм.

Сравнение противоизносных свойств чистого вазелинового масла и вазелинового масла с добавкой наночастиц оксида титана различной концентрации позволило установить некоторые различия в триботехнических свойствах смазки. Добавление наночастиц продукта термолиза 4 в смазочную композицию улучшает противоизносные свойства лишь на 3% при концентрации 0.05% (рис. 5а).

Увеличение концентрации порошка в масле до 0.1, 0.2 и 0.5% отрицательно сказывается на противоизносных свойствах и сопровождается увеличением износа. Добавление наночастиц продукта термолиза 5 в смазочную композицию также улучшает противоизносные свойства при концентрации 0.05% (рис. 5б). Увеличение концентрации порошка в вазелиновом масле до 0.1% положительно влияет на диаметр пятна износа, который при трении снижается на 13% по сравнению с чистым вазелиновым маслом. Дальнейшее увеличение концентрации продукта термолиза 5 до 0.2% не изменяет противоизносных свойств смазки по сравнению с противоизносными свойствами чистого вазелинового масла. Увеличение концентрации порошка до

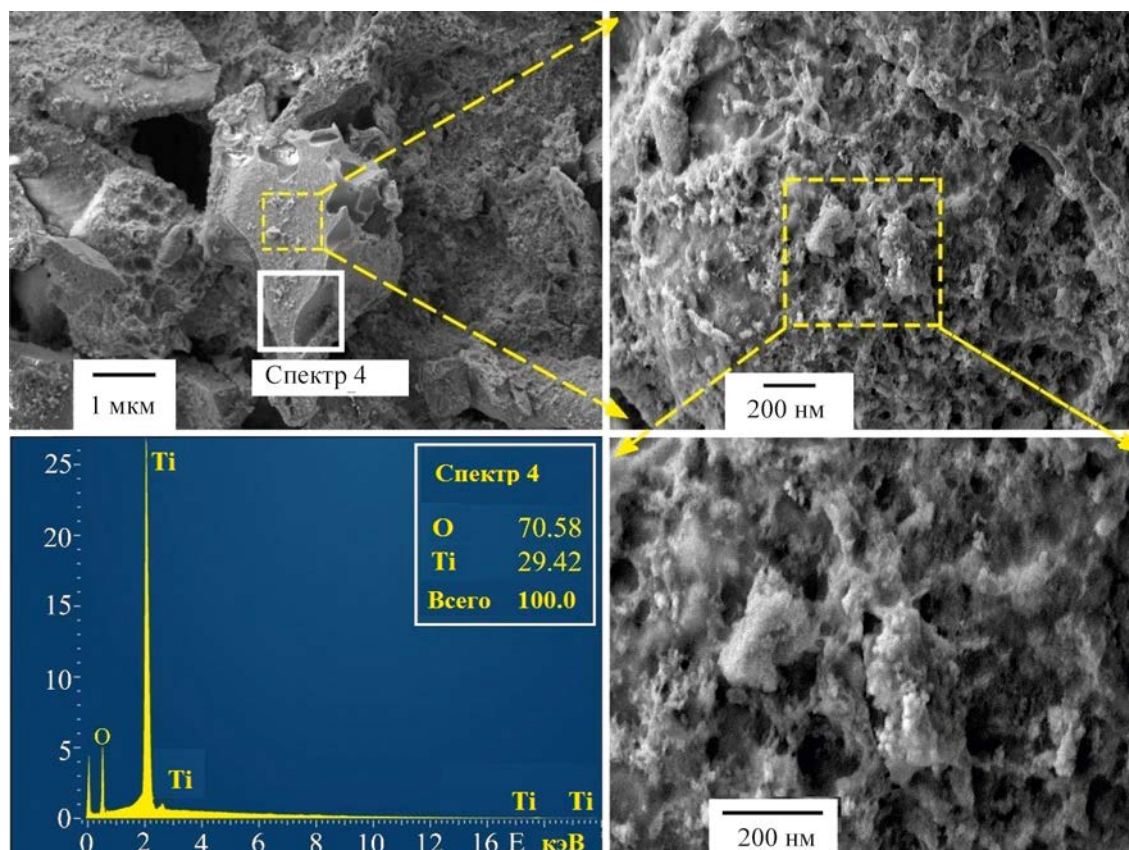


Рис. 3. Изображение СЭМ и спектр энергодисперсионного анализа продукта термоллиза 4.

0.5% вызывает увеличение диаметра пятна износа при трении пары сталь–сталь. Добавление в вазелиновое масло наночастиц продукта термоллиза 6 с концентрацией 0.05% приводит к значительному снижению диаметра пятна износа стального шарика при трении по сравнению с диаметром пятна износа при трении в чистом вазелиновом масле (на 28%, рис. 5в). Это может быть связано с образованием на поверхности стали защитной антифрикционной пленки, а благодаря овальной форме наночастицы, как показывают результаты АСМ, адсорбируются на поверхности трения вдоль направления скольжения. Увеличение концентрации продукта термоллиза 6 до 0.1% в масле ухудшает противоизносные свойства на 15% по сравнению со смазочной композицией с той же присадкой в концентрации 0.05%. Однако по сравнению с чистым вазелиновым маслом все же наблюдается положительная тенденция улучшения противоиз-

носных свойств смазки при добавлении 0.1% диоксида титана. Увеличение концентрации порошка в смазке до 0.2 и 0.5% ухудшает противоизносные свойства смазки, что может быть связано с его абразивным действием на стальную поверхность.

Изучение мест износа с помощью оптической микроскопии позволило выявить шероховатость и морфологию поверхности в зоне трения (рис. 6). В опыте трения качения пары сталь–сталь в вазелиновом масле с добавкой продукта термоллиза 4 в концентрации 0.025% защитная пленка в зоне трения практически отсутствует (рис. 6а). Видны четкие следы абразивного износа, выраженные в виде грубых царапин на поверхности трения. В опыте трения в вазелиновом масле с добавкой 0.1% продукта термоллиза 4 (рис. 6б) в зоне трения наблюдаются четкие царапины, что, по-видимому, связано с абразивным воздействием агломерированных кластеров (как показали результаты атомно-си-

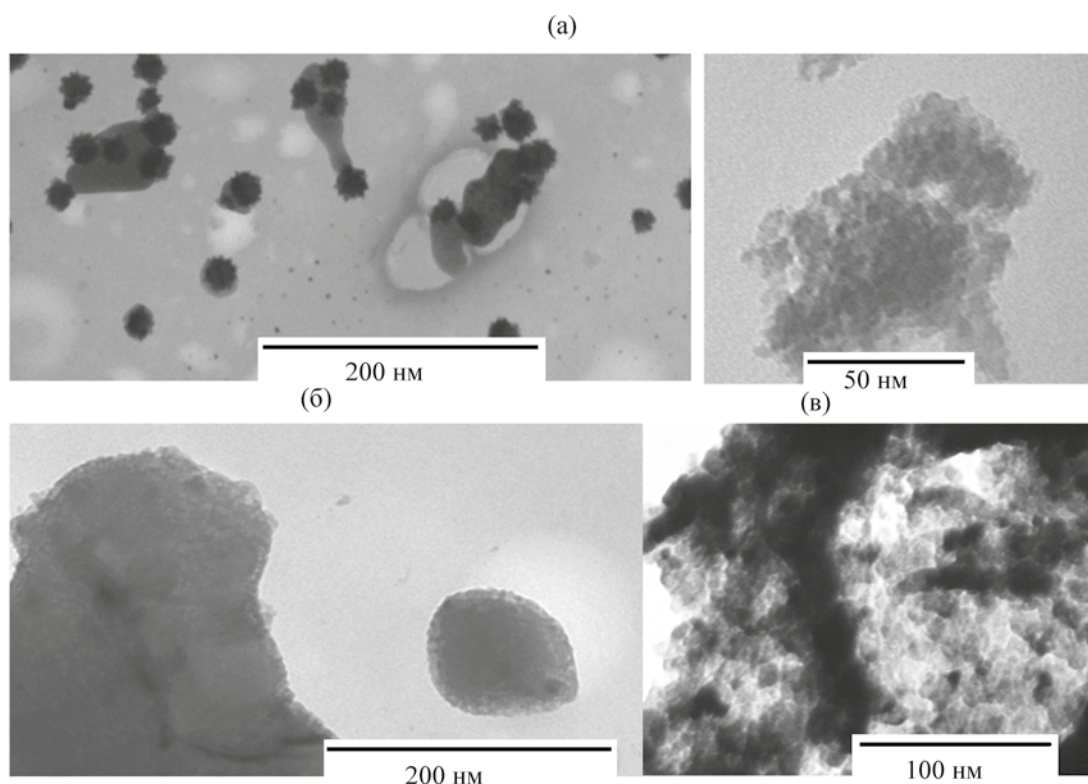


Рис. 4. Изображения образцов продуктов термоллиза 4 (а), 5 (б) и 6 (в), полученные методом ПЭМ высокого разрешения.

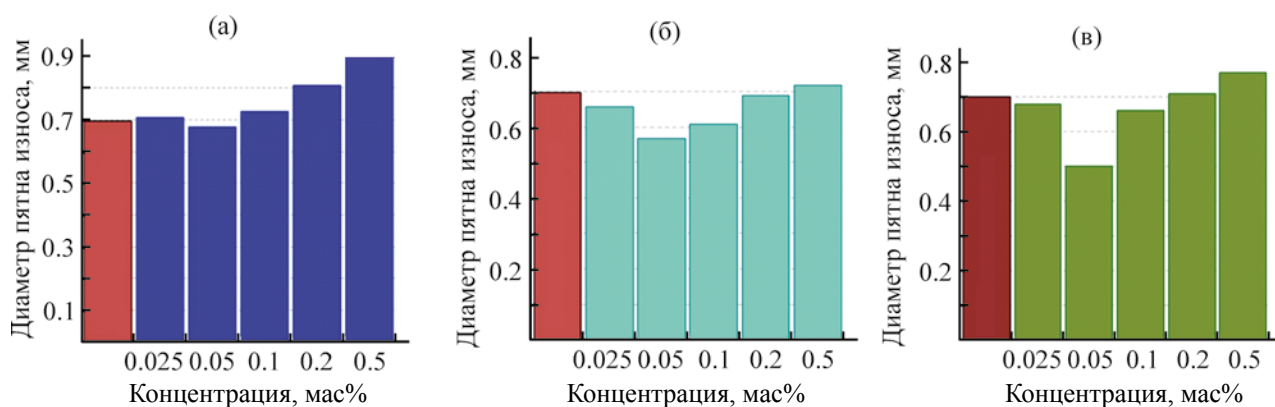


Рис. 5. Противозносные свойства продуктов термоллиза 4 (а), 5 (б), 6 (в).

ловой микроскопии) на стальную поверхность. Визуализация поверхности трения в вазелиновом масле с добавлением продукта термоллиза 4 показывает присутствие третьего тела на поверхности в зоне трения, которым может быть защитная пленка (рис. 6б, в). С увеличением концентрации

диоксида титана до 0.2 и 0.5% (рис. 6г, д) в зоне трения видны следы износа (царапины), увеличивается диаметр пятна износа при трении.

При добавлении продукта термоллиза 5 в концентрации 0.05, 0.1 и 0.2% в вазелиновое масло практически полностью отсутствуют следы абра-

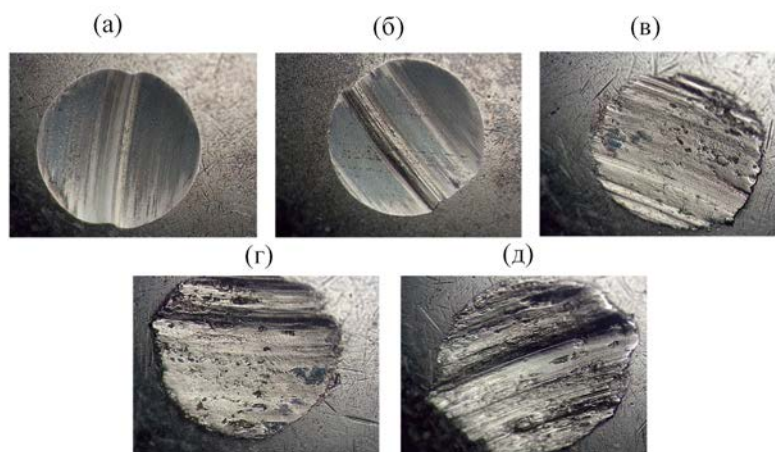


Рис. 6. Изображение пятна износа смазки на основе продукта термоллиза 4: (а) 0.025%, (б) 0.05%, (в) 0.1%, (г) 0.2%, (д) 0.5%.

живного действия частиц при трении на поверхности стали. Увеличение концентрации до 0.5% приводит к образованию защитной пленки в зоне трения, однако высокая концентрация порошка в смазке вызывает агломерацию частиц при трении и абразивный износ. Это подтверждается увеличением диаметра пятна износа по данным испытаний на четырехшариковой машине трения и достаточно глубокими царапинами в зоне трения.

В опыте трения пары сталь–сталь в вазелиновом масле с добавкой продукта термоллиза 6 наблюдается значительное снижение диаметра пятна износа, а поверхность в зоне трения достаточно гладкая и отсутствуют следы абразивного износа. Это может быть вызвано образованием антифрикционной защитной пленки в зоне трения.

Таким образом, впервые синтезированы комплексы оксоакрилатов титана(IV) с полипиридиновыми лигандами – 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином, которые использованы для получения наноразмерных оксидов титана(IV) с противоизносными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реактивы: изопропоксид титана(IV) (Alfa Aesar), біру (ЧДА, АО «Ленреактив»), phen (ЧДА, АО «Ленреактив»), акриловая кислота (99.8%, ОАО

«Акрилат»), NaOH (технический, АО «Каустик»). В качестве растворителей применяли этанол, метанол, диэтиловый эфир, ДМФА, ДМСО, ацетон и этилацетат (все производства ООО «АО Реаким», ХЧ). Все реактивы использовали без предварительной подготовки и очистки. Растворители осушали в соответствии с общепринятыми процедурами.

Оксокластер акрилата титана $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OC}_3\text{H}_7)_8(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_8]$ и 4-Ph-tpy получены по методикам [24] и [28] соответственно.

Элементный анализ выполняли на кубическом анализаторе CHNOS vario EL (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Титан определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре X-Арт М (Комита, Россия) или атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915 (Люмэкс, Россия). ИК спектры получали на спектрометре PerkinElmer Spectrum 100 FTIR с использованием таблеток KBr и программного обеспечения для анализа данных Softspectra. ТГА и ДСК проводили на дериватографе Perkin Elmer Diamond и синхронном термоанализаторе STA 409CLuxx, подключенном к квадрупольному масс-спектрометру QMS 403CAeolos (NETZSCH, Германия), в воздухе при атмосферном давлении со стандартом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при скорости нагрева 10 град/мин в диапазоне 20–800°C. Примерно 10 мг образца помещали в алюминиевые тигли с круглым отверстием (диаметром 5 мм).

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-УМ-2, CuK_α -излучение (λ_{Cu} 1.54184 Å) в диапазоне $2\theta = 5\text{--}90^\circ$ при скорости сканирования 5 град/мин, 25°C.

Размер кристаллитов (D , нм) определяли по уравнению Дебая–Шеррера (1). Межплоскостное расстояние (d , Å) между атомами определяли по уравнению Вольфа–Брэгга (2).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

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

где k – константа (для сферических частиц 0.9), λ – длина волны рентгеновского излучения, используемая в рентгенофазовом анализе (1.5418 Å), θ – угол Брэгга, β – чистое дифракционное уширение пика на половине высоты, то есть уширение из-за размера кристаллитов.

Метод АСМ использовали для визуализации частиц металлического порошка, определения их размера и формы с помощью сканирующего зондового микроскопа РНУВЕ Compact (РНУВЕ, Германия). Сканирование проводили в полуконтактном режиме монокристаллическим кремниевым зондом с алюминиевым покрытием, резонансная частота 190 ± 60 кГц, постоянная твердость 48 Н/м. Скорость сканирования 0.3 мс на строку. Перед анализом методом атомно-силовой микроскопии синтезированные металлические порошки 30 мин подвергали ультразвуковой обработке в этаноле. Затем коллоидный раствор наносили на покровное стекло и сушили на воздухе.

Морфологию полученных порошков исследовали с помощью двухлучевого сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Zeiss CrossBeam 340 с источником электронной эмиссии Шоттки. Изображения образцов получены методом СЭМ с использованием сигнала вторичных электронов с ускоряющим напряжением пучка ≤ 1.5 кВ (рабочее расстояние 5 мм, давление в камере микроскопа 9.5×10^{-10} мбар, давление в системе от 8.7×10^{-7} до 3.75×10^{-6} мбар). Энергию первичного электронного пучка выбирали таким

образом, чтобы получить информацию непосредственно о морфологии получаемых порошков. Распределение химических элементов на поверхности образцов определяли методом энергодисперсионного микроанализа на микроанализаторе Oxford X-max 80 (Oxford Instruments) с энергией электронного зонда ≤ 10 кэВ.

Структуру наноразмерных оксидов титана изучали с помощью ПЭМ высокого разрешения Tecnai G2 Spirit BioTWIN FEI (FEI Company, Нидерланды). Образцы для ПЭМ готовили следующим образом: суспензию порошка в гексане наносили на медную сетку с углеродным покрытием и сушили на воздухе для удаления растворителя.

Общая методика синтеза комплексов 1–3.

0.01 моля оксокластера акрилата титана суспендировали в 30 мл этанола при 50°C. В отдельном сосуде растворяли 0.012 моля полипиридинового лиганда в 20 мл спирта при нагревании до 40–50°C, полученный раствор при постоянном перемешивании по каплям добавляли к суспензии соответствующего акрилатного оксокластера. По завершении добавления всего раствора лиганда смесь непрерывно перемешивали 3 ч при 60°C, затем оставляли на ночь. Образовавшийся мелкокристаллический осадок отделяли вакуум-фильтрованием на фильтре Шотта, несколько раз тщательно промывали диэтиловым эфиром для удаления избытка лиганда, затем сушили в вакууме при комнатной температуре 1 сут. Из фильтрата удаляли в вакууме растворитель и дополнительно получали небольшое количество комплекса, затем его тщательно промывали диэтиловым эфиром, как описано выше. При использовании 4-Ph-тру в качестве лиганда осадок промывали холодным метанолом, затем диэтиловым эфиром. Выход 20–30%. Комплексы мало растворимы в спирте и нерастворимы в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне и этилацетате. Полученные образцы не разлагались без плавления в интервале температур от 205 до 310°C.

Комплекс [TiO(CH₂=CHCOO)₂bipy(H₂O)]

(1). Желтый порошок. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3400 (O–H), 1640 (C=C), 1600 (C=N, Py), 1530 [$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$], 1370 [$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$]. Найдено, %: С 55.72; Н 4.53; N 7.96; Ti 13.94. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ti}$. Вычислено, %: С 55.33; Н 4.32; N 8.07; Ti 13.83.

Комплекс [TiO(CH₂=CHCOO)₂phen(H₂O)] (2). Белый порошок. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3420 (O–H), 1640 (C=C), 1603 (C=N, Py), 1554 [$\nu_{as}(C=O)$], 1358 [$\nu_s(C=O)$]. Найдено, %: C 55.13; H 3.24; N 6.97; Ti 12.88. C₁₈H₁₆N₂O₆Ti. Вычислено, %: C 55.96; H 3.62; N 7.28; Ti 12.43.

Комплекса [TiO(CH₂=CHCOO)₂-4-Ph-три(H₂O)]H₂O (3). Белый порошок. ИК спектр (KBr), ν , см⁻¹: 3400 (O–H), 1640 (C=C), 1608 (C=N, Py), 1530 [$\nu_{as}(C=O)$], 1363 [$\nu_s(C=O)$]. Найдено, %: C 55.78; H 4.68; N 7.52; Ti 8.36. C₂₇H₂₆N₃O₇Ti. Вычислено, %: C 55.70; H 4.71; N 7.63; Ti 8.72.

Наноразмерные оксиды титана (4–6). Навеску комплексов 1–3 (0.6–0.8 г) помещали в кварцевую трубку высотой 30 см и диаметром 2 см, которую вакуумировали, заполняли аргоном, нагревали со скоростью 5 град/мин до 600°C и выдерживали при этой температуре 1 ч. Затем снова вакуумировали, поддерживая указанную температуру, до освобождения стенок наружного сосуда от летучих продуктов разложения. Продукты термолита охлаждали в вакууме до комнатной температуры, извлекали в виде пористого столба высотой 20–25 мм и измельчали.

Для приготовления смазочной композиции продукты термолита 4–6 в различных концентрациях (0.025–0.5%) суспендировали в вазелиновом масле. Смазочную композицию использовали в небольших количествах на границе скольжения пары трения сталь–сталь в соответствии со стандартом ASTM G-99. В качестве основы смазочной композиции использовали чистое вазелиновое масло, так как оно практически не имеет примесей и обладает низкими трибологическими свойствами. Вазелиновое масло и полученные продукты термолита 4–6 взвешивали на аналитических весах, затем смешивали в стеклянном стакане и диспергировали 15 мин в ультразвуковом шейкере PSB-Hals для обеспечения равномерного распределения и хорошей стабильности суспензии.

Исследование противоизносных характеристик пары трения сталь–сталь в вазелиновом масле с добавкой продуктов термолита 4–6 выполняли на четырехшариковой машине трения. Точечный контакт шариков образовывал пару трения сталь–сталь. Шарики изготавливали из стали ШХ-15 по ГОСТ 801-78, термически обработанной до

твердости HRC 62-66. Диаметр шара d 12.7 мм. Перед началом испытания смазки все детали машин, с которыми она соприкасалась во время испытания, промывали растворителем и сушили на воздухе. Три нижних подшипника закрепляли в чаше, заполненной смазочным составом. Верхний подшипник закрепляли в шпинделе станка. За объективный параметр смазывающих свойств смазочных композиций при испытаниях на четырехшариковой машине трения принимали диаметр пятна износа. Испытания проводили в течение 3600 с при постоянной нагрузке 20 Н/м, степень износа испытуемых образцов определяли путем измерения диаметра пятна износа каждого из трех шариков с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss AxioVert.A1.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Джардималиева Гульжиан Исаковна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4727-8910>

Уфлянд Игорь Ефимович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

Жинжило Владимир Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8423-7205>

Дроган Екатерина Геннадьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4002-2082>

Бурлакова Виктория Эдуардовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3779-7079>

Ирха Владимир Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6474-8240>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00260).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E.* // J. Coord. Chem. 2017. Vol. 70. N 9. P. 1468. doi 10.1080/00958972.2017.1317347
2. *Whittell G.R., Hager M.D., Schubert U.S., Manners I.* // Nat. Mater. 2011. Vol. 10. P. 176. doi 10.1038/nmat2966

3. *Dzhardimalieva G.I., Yadav B.C., Singh S., Uflyand I.E.* // Dalton Trans. 2020. Vol. 49. P. 3042. doi 10.1039/c9dt04360h
4. *Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I.* Nanostructured materials preparation via condensation ways. Dordrecht: Springer, 2014.
5. *Dell'Anna M.M., Romanazzi G., Mastrorilli P.* // Curr. Org. Chem. 2013. Vol. 17. N 12. P. 1236. doi 10.2174/1385272811317120003
6. *Chekhomova O.A., Klepov V.V., Pushkin D.V., Alekseev E.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N.* // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2019. Vol. 234. N 4. P. 247. doi 10.1515/zkri-2018-2089
7. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* // Усп. хим. 2008. Т. 77. № 3. С. 259; *Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D.* // Russ. Chem. Rev. 2008. Vol. 77. N 3. P. 270. doi 10.1070/RC2008v077n03ABEH003682
8. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Голубева Н.Д.* // Высокомолекул. соед. (С). 2011. Т. 53. № 7. С. 1239; *Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Golubeva N.D.* // Polym. Sci. (C). 2011. Vol. 53. N 1. Article ID 68. doi 10.1134/S1811238211070034
9. *Bouzat F., Darsy G., Foucaud S., Lucas R.* // Polym. Rev. 2016. Vol. 56. N 2. P. 187. doi 10.1080/15583724.2015.1091775
10. *Camail M., Humbert M., Margailan A., Riondel A., Vernet J.L.* // Polymer. 1998. Vol. 39. N 25. P. 6525. doi 10.1016/S0032-3861(98)00145-1
11. *Schubert U.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2004. Vol. 31. N 1. P. 19. doi 10.1023/B:JSST.0000047954.70820.dd
12. *Moraru B., Kickelbick G., Schubert U.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 2001. N 5. P. 1295. doi 10.1002/1099-0682(200105)2001:5<1295::AID-EJIC1295>3.0.CO;2-Z
13. *Fang W.-H., Zhang L., Zhang J.* // Chem. Soc. Rev. 2018. Vol. 47. N 2. P. 404. doi 10.1039/C7CS00511C
14. *Schubert U.* // Chem. Eur. J. 2021. Vol. 27. N 44. P. 11239. doi 10.1002/chem.202101287
15. *Zhang Y., de Azambuja F., Parac-Vogt T.N.* // Coord. Chem. Rev. 2021. Vol. 438. Article ID 213886. doi 10.1016/j.ccr.2021.213886
16. *Gao Y., Kogler R.F., Peterlik H., Schubert U.* // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. N 32. P. 3268. doi 10.1039/B518277H
17. *Schubert U.* // Coord. Chem. Rev. 2017. Vol. 350. P. 61. doi 10.1016/j.ccr.2017.05.002
18. *Schubert U.* // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. N 10. P. 3487. doi 10.1021/cm001258r
19. *Schubert U., Gao Y., Kogler F.R.* // Prog. Solid State Chem. 2007. Vol. 35. N 1. P. 161. doi 10.1016/j.progsolidstchem.2006.10.001
20. *Trabelsi S., Fornasieri G., Rozes L., Janke A., Mensch A., Sanchez C., Stamm M.* // J. Appl. Crystallogr. 2006. Vol. 39. N 5. P. 656. doi 10.1107/S0021889806028871
21. *Rozes L., Sanchez C.* // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. N 2. P. 1006. doi 10.1039/C0CS00137F
22. *Patrahau B., Chaumont C., Barloy L., Hellwig P., Henry M., Melin F., Pauly M., Mobian P.* // New J. Chem. 2019. Vol. 43. N 3. P. 1581. doi 10.1039/C8NJ05410J
23. *Gao Y., Choudhury N.R., Matisons J., Schubert U., Moraru B.* // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. N 11. P. 4522. doi 10.1021/cm0211249
24. *Moraru B., Hüsing N., Kickelbick G., Schubert U., Fratzl P., Peterlik H.* // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. N 6. P. 2732. doi 10.1021/cm021113f
25. *Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2020. Vol. 30. N 1. P. 88. doi 10.1007/s10904-019-01275-0
26. *Uflyand I.E., Zhinzhiro V.A., Dzhardimalieva G.I.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2020. Vol. 30. N 2. P. 965. doi 10.1007/s10904-019-01227-8
27. *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.* // J. Mol. Struct. 2022. Vol. 1250. Part 3. Article ID 131909. doi 10.1016/j.molstruc.2021.131909
28. *Sorin E.S., Baimuratova R.K., Chernyayev D.A., Korchagin D.V., Uflyand I.E., Dzhardimalieva G.I.* // Key Eng. Mater. 2021. Vol. 899. P. 37. doi 10.4028/www.scientific.net/KEM.899.37
29. *Wei C., He Y., Shi X., Song Z.* // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 385. P. 1. doi 10.1016/j.ccr.2019.01.005
30. *Winter A., Newkome G.R., Schubert U.S.* // ChemCatChem. 2011. Vol. 3. N 9. P. 1384. doi 10.1002/cctc.201100118
31. *Czakler M., Artner C., Schubert U.* // Monatsh. Chem. 2015. Vol. 146. P. 897. doi 10.1007/s00706-015-1443-6
32. *Scătețeanu G.V., Chifiriuc M.C., Bleotu C., Kamerzan C., Măruțescu L., Daniliuc C.G., Maxim C., Calu L., Olar R., Badea M.* // Molecules. 2018. Vol. 23. N 1. ID 157. doi 10.3390/molecules23010157
33. *Badea M., Olar R., Măruțescu L., Vasile G.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2006. Vol. 85. N 2. P. 285. doi 10.1007/s10973-006-8031-2

34. Badea M., Olar R., Marinescu D., Vasile G. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. Vol. 80. N 3. P. 683. doi 10.1007/s10973-005-0714-6
35. Ye B.-H., Tong M.-L., Chen X.-M. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249. P. 545. doi 10.1016/j.ccr.2004.07.006
36. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* Hoboken: Wiley, 2009.
37. Magonov S.N., Whangbo M.-H. *Surface Analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis.* Weinheim: Wiley, 2008. P. 47.
38. Janus J., Fauxpoint G., Arntz Y., Pelletier H., Etienne O. // *Dent. Mater.* 2010. Vol. 26. N 5. P. 416. doi 10.1016/j.dental.2009.09.014
39. Nečas D., Klapetek P. // *Centr. Eur. J. Phys.* 2012. Vol. 10. P. 181. doi 10.2478/s11534-011-0096-2

Titanium(IV) Oxoacrylate Complexes with Polypyridine Ligands as Precursors of Nanomaterials with Antiwear Properties

G. I. Dzhardimalieva^{a,b}, I. E. Uflyand^c, V. A. Zhinzhilo^{c,*}, E. G. Drogan^d,
V. E. Burlakova^d, and V. A. Irkha^e

^a Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

^b Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia

^c Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^d Don State Technical University, Rostov-on-Don, 344000 Russia

^e K. G. Razumovsky Moscow State University of Technology and Management (First Cossack University), Moscow, 109004 Russia

*e-mail: zhinzhilo@sfedu.ru

Received May 26, 2022; revised May 26, 2022; accepted July 10, 2022

Complexes of titanium(IV) oxoacrylates with polypyridine ligands, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, and 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine, were synthesized and characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The thermolysis of these complexes at 600°C yielded nanosized titanium oxides, which were studied by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy, and atomic force microscopy. The average size of spherical or oval crystallites of the obtained titanium oxide nanoparticles is 2.71–5.58 nm. The resulting compounds were tested as antiwear additives for lubricating oils. The optimal concentrations of nanoparticles were determined, at which the antiwear properties of the lubricant are best manifested.

Keywords: oxoacrylates, polypyridine ligands, thermolysis, nanoparticles, lubricant additives