

На правах рукописи



Жарикова Евгения Федоровна

**УГЛЕРОДНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ НАНОТРУБКИ
КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ
И МОДИФИЦИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬ-
НЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ**

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук
Кискин Михаил Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Вуль Александр Яковлевич
заведующий лабораторией физики
кластерных структур,
Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН

кандидат химических наук
Баранчиков Александр Евгеньевич
старший научный сотрудник
лаборатории химической синергетики,
Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация: **Московский государственный университет**
им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «16» октября 2013 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru.

Автореферат разослан «16» сентября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.01
кандидат химических наук



Генералова Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Одним из достижений современной науки и в первую очередь химии является открытие необычной модификации углерода - углеродных нанотрубок (УНТ). Эта форма углерода по своей структуре занимает промежуточное положение между графеном (или слоем графита) и фуллереном и имеет множество свойств не характерных ни для графена (или графита), ни для фуллерена. Вероятно, поэтому УНТ можно рассматривать в качестве самостоятельного материала, физико-химические характеристики которого зачастую являются уникальными. Это вызвало пристальное внимание ученых к разработкам новых эффективных способов получения и детальному изучению свойств УНТ различного строения. Фундаментальный интерес к этому объекту определяется, главным образом, его малыми размерами, крайне высокой химической устойчивостью и термостабильностью, а также уникальными электронными и химическими свойствами, что является следствием необычной структуры. Следует заметить, что до сих пор во многом решение проблем эффективного синтеза УНТ разного строения и размеров существенно влияет на перспективы практического применения этого материала. В настоящее время несовершенные способы синтеза нанотрубок и проблемы их качественной очистки во многом препятствуют эффективному и широкомасштабному использованию УНТ на практике. Обладая такими свойствами, как сверхминиатюрные размеры, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные характеристики, высокая химическая стабильность при существующей пористости и способность присоединять к себе различные химические радикалы и металлофрагменты, нанотрубки могут эффективно использоваться в таких областях, как измерительная техника, электроника и наноэлектроника, катализ и основанные на каталитических процессах технологии а также для создания новых конструкционных материалов.

Цель работы. Модификация катализаторов синтеза цилиндрических многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) путем использования в качестве предшественников гетероядерных комплексов металлов и разработка способов применения МУНТ для получения новых полимерных композитных материалов и в качестве матриц при синтезе магнитоактивных материалов.

Задачи работы. В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие задачи:

- Получение МУНТ, в которых катализаторами процесса являются продукты термолиты гетероядерных комплексов переходных металлов, содержащих атомы магния и 3d-элемента (Co(II) или Ni(II)), образующиеся *in situ* в реакционной среде.
- Изучение возможностей применения карбоксилированных МУНТ для создания термостойких композитов на основе матричных полимеров с улучшенными механическими и термостойкими характеристиками.
- Разработка методов получения магнитоактивных материалов, в которых роль матрицы выполняет МУНТ, а носителями магнетизма являются ионы переходных металлов (Cu(II), Ni(II), Fe(II) и Fe(III)).

Научная новизна. В работе представлена новая методика получения МУНТ, в которой впервые предлагается использовать полиядерные гетерометаллические пивалаты переходных металлов $[M_2Mg(Piv)_6L_2]$ ($M(II) = Co$, $L = 2,4-lut$; $M(II) = Ni(II)$, $L = 2,2'-bpy$) в качестве молекулярных «заготовок» для генерации *in situ* (без выделения) гетерометаллического катализатора процесса формирования углеродных нанотрубок. Найдено, что функционализированные МУНТ, на поверхности которых находятся карбоксилатные группы (МУНТ-СООН), будучи введенными в термостойкий композитный материал на основе матричных полимеров (фенолформальдегидный лак + стекловолокно) могут играть роль дополнительного армирующего агента, существенно повышая прочностные характеристики материала (увеличение модуля упругости в среднем составляет 16%) без ухудшения термостойкости композита. Разработаны методы модификации поверхности, позволяющие «закреплять» производные пиридина (генерируемые из 3- и 4-аминометилпиридинов) (МУНТ-СО-NHR, $R = 3-$ и $4-NH-CH_2-C_5H_4N$). Выделенные МУНТ-СО-NHR, в которых атомы азота пиридина являются свободными, могут служить матрицами для нанесения на поверхность нанотрубок различных производных металлов при их взаимодействии с биядерным комплексом меди(II), $[Cu_2(Piv)_4(HPiv)_2]$ ($HPiv = HO_2CCMe_3$), или трехъядерным гетероядерным пивалатным соединением $[Fe_2NiO(Piv)_6(HPiv)_3]$. Согласно данным спектроскопии ЭПР в первом случае образуется магнитоактивный материал $\{Cu-МУНТ-СО-NHR\}$, содержащий моноядерные медьсодержащие фрагменты.

Впервые показано, что МУНТ-СООН и МУНТ-СО-NHR в реакциях с $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, образуют магнитные наноматериалы, в которых модифицированные МУНТ являются структурообразующими матрицами. В реакции хлорида железа и МУНТ-СО-NHR удается выделить образец $\{Fe\}-МУНТ-СО-NHR$, для которого наблюдается фазовый переход в магнитно-упорядоченное состояние между 78 и 16 К (по данным мессбауэровской спектроскопии). Коэрцитивная сила петли гистерезиса зарегистрированной при 2 К составляет $H_C = 419$ Ое, намагниченность насыщения $\sigma_s = 552$ emu/mol. Замена коммерчески доступного $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (хч) на $^{57}FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (получен из $^{57}Fe_2O_3$, обогащение >95%) позволяет повысить температуру регистрации фазового перехода второго рода в магнитноупорядоченное состояние для образца $\{^{57}Fe\}-МУНТ-СО-NHR$ методом мессбауэровской спектроскопии – эффект проявляется при 120 К. При взаимодействии же МУНТ-СООН и $^{57}FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в MeCN образуется соединение $\{^{57}Fe\}-МУНТ-СООН$, для которого магнитное упорядочение регистрируется в интервале 25–50 К (ближе к 50 К), что указывает на влияние состава функциональных групп на поверхности МУНТ на магнитные характеристики формирующихся магнитных наноматериалов.

Практическая значимость. Разработан новый способ синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), при котором катализатор процесса генерируется *in situ* из гетерометаллического комплекса в процессе термолиза углеродсодержащего агента, бытового газа или смеси метана и водорода. Результаты защищены патентом РФ № 2431600. Найдены способы повышения эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе бакелитового лака и стеклоткани, применяемых в авиастроении и при создании спускаемых космических аппаратов путем введения в

связующее МУНТ-СООН. При этом определены оптимальные концентрации углеродных нанотрубок в таких материалах (от 1 до 0.5 мас. %) (Госконтракт, Шифр «2009-03-1.3-07-12-011»).

Получены магнитные нанокремниевые материалы на основе функционализированных МУНТ (МУНТ-СООН и МУНТ-СО-NHR), содержащих высокоспиновые атомы железа(III), которые проявляют эффект магнитного упорядочения и петлю гистерезиса намагниченности в магнитном поле, что позволяет предположить перспективу их применения в качестве радиопоглощающих добавок для композитов, используемых в авиационной технике.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Разработка нового метода синтеза МУНТ, при котором катализатор процесса генерируется *in situ* из гетерометаллического комплекса в процессе термолиза углеродсодержащего агента, бытового газа или смеси метана и водорода.

2. Разработка способов получения матричных полимерных наноструктурированных композитов, модифицированных МУНТ, которые обладают улучшенными прочностными характеристиками по сравнению с известными материалами, полученными без использования МУНТ.

3. Разработка методов синтеза магнитоактивных углеродных материалов, в которых функционализированные МУНТ, выполняют функцию углеродных матриц, а носителями «магнетизма» являются ионы или кластеры высокоспиновых атомов переходных элементов (Cu(II), Ni(II), Fe(II), Fe(III)).

Личный вклад соискателя. Диссертантом выполнен весь объем синтетической работы, найдены оптимальные условия синтеза МУНТ с использованием комплексов переходных металлов $[M_2Mg(Piv)_6L_2]$ ($M(II) = Co$, $L = 2,4-lut$; $M(II) = Ni(II)$, $L = 2,2'$ - bpy) в качестве «предкатализаторов». Совместно с сотрудниками ИСПМ РАН и ООО «Нанотехнологии» разработаны методологии получения полимерных наноструктурированных композитов, модифицированных МУНТ. Выполнены синтетические работы по модификации поверхности МУНТ-СООН, позволяющие «закреплять» производные пиридина. На примере использования полиядерных пивалатов $[Cu_2(Piv)_4(HPIV)_2]$ и $[Fe_2NiO(Piv)_6(HPIV)_3]$, а также $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (включая хлорид железа(III), содержащий изотоп ^{57}Fe) и функционализированных МУНТ-СООН и МУНТ-СО-NHR проведены синтезы магнитоактивных материалов на основе МУНТ. Автором выполнены ИК-спектральные исследования полученных материалов. Совместно с к.х.н. А.С.Богомяковым (МТЦ СО РАН), к.х.н. Д.И.Кирдянкиным (ИОНХ РАН) проведен анализ магнитных данных и расчеты магнитных характеристик выделенных образцов. Совместно с д.х.н. В.В.Мининым и к.х.н. Н.Н.Ефимовым (ИОНХ РАН) проведен анализ и интерпретация данных спектроскопии ЭПР для образцов содержащих ионы Cu(II). Проведена обработка экспериментальных данных электронной микроскопии и выполнен анализ полученных результатов совместно с к.х.н. И.В.Василенко (ИФХ НАН Украины), д.х.н. В.Г.Ивановым (ИОНХ РАН) и д.х.н. Б.Р.Шубом (ИХФ РАН). Анализ и интерпретация мессбауэровских спектров проведены совместно с к.х.н. В.К.Имшенник и д.х.н. Ю.В.Максимовым (ИХФ РАН). Анализ результатов термических исследований новых соединений проведен совместно с д.х.н. Ж.В.Доброхотовой

(ИОНХ РАН). Элементный анализ новых материалов выполнен к.х.н. Л.И.Очертяновой, к.х.н. В.И.Жиловым и к.х.н. И.П.Столяровым (ИОНХ РАН).

Апробация работы. Результаты исследований представлены на Ежегодных конференциях ИОНХ РАН (г. Москва, 2011-2013 гг.), VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» (г. Новосибирск, 2012 г.), Четвертой всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные композиты» (Московская область, 2012г), Международной конференции «Металлоорганическая и координационная химия: фундаментальные и прикладные аспекты» (Нижний Новгород, 2013 г).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 14.740.11.1423, НШ-2357.2012.3) и Президиума Российской академии наук.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях (в журналах, рекомендуемых к опубликованию ВАК), 1 патенте на изобретение РФ и тезисах 5 докладов на Российских и Международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка использованной литературы. Материал изложен на 124 страницах текста и содержит 68 рисунков, 3 схемы и 15 таблиц. Список использованной литературы включает 188 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

1. Литературный обзор. Эта глава посвящена видам и строению цилиндрических углеродных нанотрубок, а также их синтезу. Рассмотрена модификация и функционализация нанотрубок органическими фрагментами. Особое внимание уделено углеродным нанотрубкам с атомами металлов или металлофрагментами на поверхности. Описаны методы получения композиционных материалов с использованием углеродных нанотрубок.

2. Экспериментальная часть. Представлены методики синтеза новых соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, приведены данные их элементного анализа и ИК-спектроскопии, а также описаны приборы, используемые для проведения исследований веществ и материалов методами рентгенофазового анализа, спектроскопии ЭПР, магнетохимии, термохимии и электронной микроскопии.

3. Обсуждение результатов. В соответствии с заявленными целями исследования помимо разработки нового метода синтеза углеродных нанотрубок (в нашем случае речь идет о цилиндрических многостенных нанотрубках, МУНТ), мы использовали подход, в котором ключевую роль играли МУНТ, поверхность которых содержит активные органические группировки, способные «захватывать» функциональные группы от другого компонента, например, полимера, металлокомплекса или полиядерного соединения, содержащего несколько атомов металла. Образование в такой ситуации

новой химической связи между МУНТ и контрагентом обеспечивает формирование прочных устойчивых структур, в которых со значительной вероятностью возможно сохранение механических и термостойких свойств нанотрубок, сочетающихся с пластичностью (в случае полимерных агентов) или магнетизмом (в случае использования магнитоактивных комплексов или кластеров) других компонентов нового материала.

3.1 Синтез и очистка МУНТ.

Модификация синтеза МУНТ в данном случае заключалась в генерации *in situ* каталитической оксидной системы с атомами переходных металлов и магния, пригодной в качестве катализатора для процессов получения углеродных нанотрубок, образующейся *in situ* в условиях термического синтеза из полученных ранее в нашей лаборатории гетероядерных молекулярных предшественников $[\text{Ni}_2\text{Mg}(\text{Piv})_6(2,2'\text{-bpy})_2]$ (**1**) [1] и $[\text{Co}_2\text{Mg}(\text{Piv})_6(2,4\text{-lut})_2]$ (**2**) [2] (Piv = анион пивалиновой кислоты, Me_3CCOO^- ; 2,4-lut = 2,4-диметилпиридин) (рис. 1).

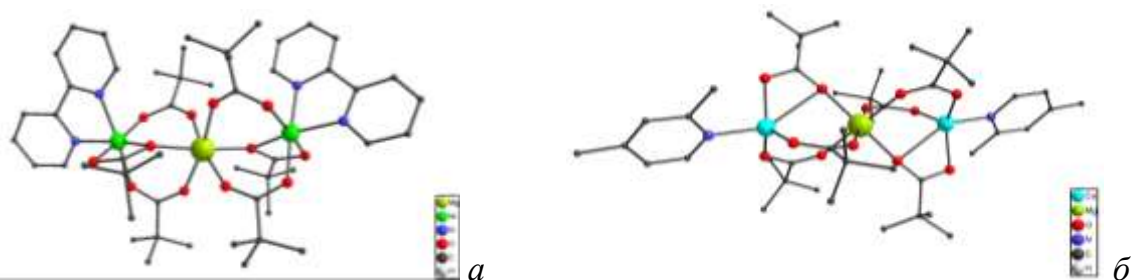


Рис. 1 Молекулярное строение $[\text{Ni}_2\text{Mg}(\text{Piv})_6(2,2'\text{-bpy})_2]$ (**1, a**) и $[\text{Co}_2\text{Mg}(\text{Piv})_6(2,4\text{-lut})_2]$ (**2, б**).

Показано, что последовательность и атмосфера разложения комплексов сказываются на каталитической активности продуктов термолиза. Например, при предварительной термической обработке **1** в атмосфере аргона до 450–500 °С в установке проточного типа [3] (условия формирования смеси оксидов), и последующей подаче тока бытового газа или смеси CH_4 и H_2 с увеличением температуры до 650–900 °С наблюдалось образование углеродных нанотрубок (с высоким выходом), содержащих незначительное количество аморфного углерода (менее 8%). Воспроизводимость результатов находится в пределах 3–5%. Диаметр нанотрубок лежит в диапазоне 20–55 нм (рис. 2).

Использование катализатора, полученного в результате термолиза **1** (400–500 °С) на воздухе (условие образования смеси оксидов MgNiO_2 и NiO), вне установки, и охлажденного до комнатной температуры, приводит к образованию различных форм углерода, включая лишь незначительное количество углеродных нанотрубок (рис. 3, *a*).

В отличие от никельсодержащего комплекса **1**, соединение **2**, по данным термического анализа, разлагается при более низких температурах, до 350–450 °С, приводя к образованию на воздухе лишь одного продукта, сложного оксида MgCo_2O_4 . Использование **2** в качестве «предкатализатора» позволяет получать МУНТ (рис. 3, *б*) с выходом до 74 % в пересчете на навеску катализатора.

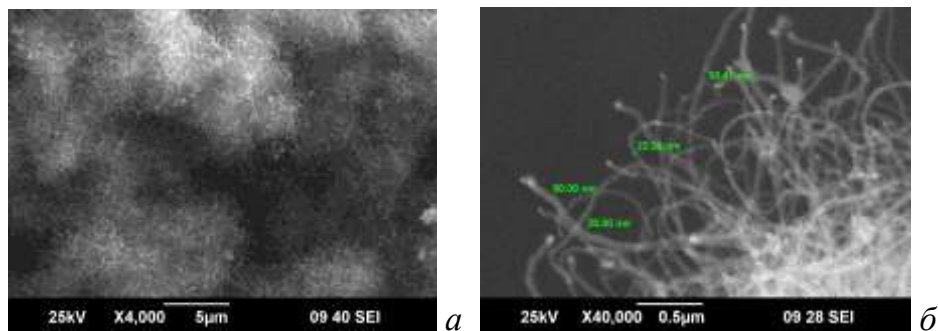


Рис. 2. Микрофотографии образцов углеродных нанотрубок, полученных с использованием катализатора, приготовленного из **1** в аргоне (масштаб 5 мкм (а), 0.5 мкм (б)).

Таким образом, на примере использования гетерометаллических полиядерных комплексов металлов с атомами никеля (или кобальта) и магния в качестве молекулярных прекурсоров найдены условия получения *in situ* эффективных оксидных катализаторов для процессов термического синтеза углеродных нанотрубок. Кроме того, следует выделить существенную роль состава металлоостова исходной молекулы-прекурсора, а также условия получения катализатора из прекурсора.

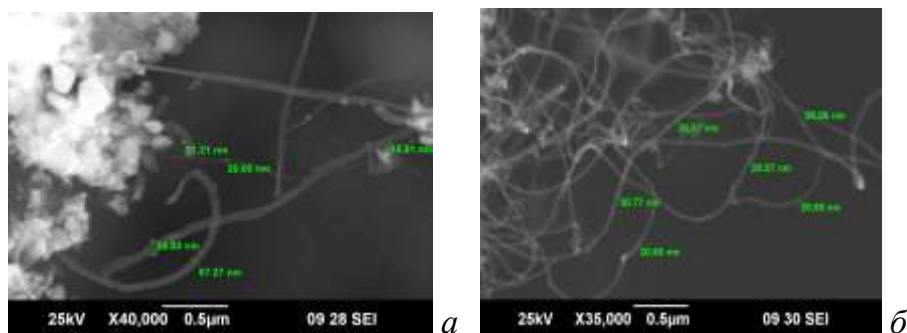


Рис. 3. Микрофотографии образцов углеродных нанотрубок, полученных с использованием катализатора, приготовленного из **1** (а) и **2** (б) на воздухе.

Помимо МУНТ, полученных представленными методиками, в работе были использованы коммерчески доступные МУНТ–СООН (производство Китай) и МУНТ синтезированные по методике, разработанной Д.А.Гришиным в РХТУ им. Д.И. Менделеева [4].

Очистку МУНТ от примеси катализатора (как в случае разработанного нами синтеза, так и при использовании методологии Д.А.Гришина) проводили по известной методике, а именно, кипячением полученного продукта в HCl, с последующим промыванием дистиллированной водой и сушкой при температуре 110 °С. Карбоксилированные МУНТ получали по известному способу М.Н. Кириковой [5] кипячением в концентрированной HNO₃ (рис. 4).

ИК-спектры полученных нами МУНТ содержат известные характерные максимумы поглощения [6]. В спектре присутствуют полосы, относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{C})$ скелета нанотрубок при 1554 см⁻¹, а также узкие полосы с максимумом поглощения при 1194 см⁻¹, отвечающие, вероятно, валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{C})$ в

концевых алкильных группах. Однако из-за природы образца качественные спектры получить не удастся вследствие сильного поглощения.

В ИК-спектрах неокисленных МУНТ наблюдали также малоинтенсивные полосы поглощения при 2920 и 2850 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\nu(\text{C-H})$ метильных и метиленовых групп CH_2/CH_3 . Интенсивность полос, характерных для C-H связей, существенно уменьшается в ИК-спектрах окисленных МУНТ, при этом наблюдали появление максимумов поглощения при 1738 см^{-1} , относящихся к колебанию $\nu(\text{C=O})$ карбоксильной группы.

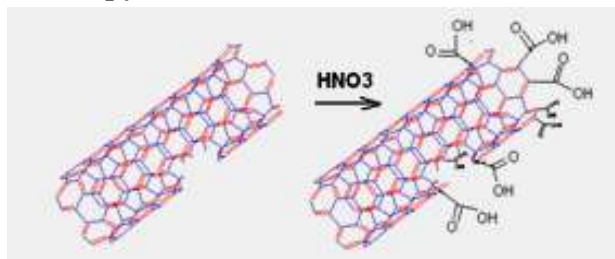


Рис. 4. Схема карбоксилирования цилиндрических МУНТ при обработке концентрированной HNO_3 .

Методом ТГА удалось количественно определить содержание карбоксилатных групп в функционализированных МУНТ- COOH . Было найдено, что потеря массы при нагревании начинается при 490 ± 5 $^\circ\text{C}$, а практически единственным газообразным продуктом, удаляемым при нагревании, является CO_2 , т.е. идет процесс декарбоксилирования. Массовая доля карбоксильных групп в исследованных образцах составила $3.5 \pm 1.0\%$, что удовлетворительно согласуется с паспортными данными также использованного нами исходного коммерческого образца (3.86%, по паспорту).

3.2 Разработка методов получения термопрочных композитов на основе бакелитового лака и стеклоткани, модифицированных МУНТ.

Для модификации свойств различных композиционных материалов (КМ), играющих все более значительную роль в изделиях авиационной и ракетно-космической техники, существенное значение имеют добавки, улучшающие исходные свойства материала. Такими добавками могут быть МУНТ, обладающие целым рядом уникальных свойств, присущих данному классу материалов. В случае полимерных композитов можно ожидать, что применение МУНТ, поверхность которых содержит активные органические группировки будет, приводить к химическому взаимодействию МУНТ с полимером матрицы или связующего, что ведет к встраиванию МУНТ в структуру полимера. В этом случае упрочнение композиционного материала в целом гораздо более вероятно.

В данной работе в качестве связующего использовался фенолформальдегидный лак (бакелитовый лак ЛБС-4, ГОСТ 901-78), дешевый термостойкий полимер, который часто используется в качестве покрытий в авиационной или аблерирующего (выгорающего) материала для спускаемых космических аппаратов. В качестве армирующего агента в композите мы использовали стеклоткань типа: ПВП-КТ11-12Л – полотно из кремнеземной ткани КТ11, прошитой кремнеземной нитью (ГОСТ13863-89).

Для равномерного распределения МУНТ в связующем использовали ультразвуковые методы перемешивания. С целью оценки прочностных характеристик материала в зависимости от концентрации внедренных МУНТ-СООН было проведено диспергирование связующего в ультразвуковом поле с различным процентным содержанием углеродного наноматериала, которое колебалось от 0.005 до 3 массовых %. Оказалось, что применение для диспергирования концентраций МУНТ-СООН более 1 %, особенно в интервале от 2 до 3 %, приводило к существенному увеличению вязкости связующего, а дополнительное добавление растворителя в целях понижения вязкости приводило к резкому росту времени полимеризации, что впоследствии привело к резкому снижению прочности модифицированного фенолформальдегидного связующего за счет повышения пористости в процессе полимеризации. В связи с этим было принято решение не использовать концентрации МУНТ-СООН более 1%. Кроме того, учитывая проблему увеличения вязкости, образцы, содержащие 0.5 и 0.1% МУНТ-СООН, были получены через предварительное диспергирование в соответствующем растворителе с последующим перемешиванием в связующем.

При проведении стандартных испытаний на прочность при растяжении использовались образцы, содержащие небольшое количество (до 0.5%) углеродного наноматериала. Материал с 0.5% МУНТ-СООН существенно увеличивает прочностные свойства фенолформальдегидного связующего (бакелитового лака ЛБС-4). Увеличение модуля упругости составило в среднем 16% (табл. 1).

Были проведены эксперименты по определению температурного коэффициента линейного расширения (табл. 2), на основании которых можно сделать вывод, что модифицирующие добавки (МУНТ) позволяют уменьшить расширение материала при повышении температуры, т.е. в данном случае добавки МУНТ-СООН оказывают положительный эффект.

Таблица 1. Результаты измерений прочности при статическом изгибе экспериментальных образцов композиционных материалов на основе бакелитового лака ЛБС-4.

Обозначение экспериментального образца КМ	Методика испытаний	Среднее измеренное значение, кг/см ²
ЛБС-4 + ткань ПВП-КТ11-12Л	Испытание в режиме трехточечного изгиба с базой 80 мм и приложением нагрузки в средней точке. Скорость деформации 5 мм/мин.	668
ЛБС-4 + ткань ПВП-КТ11-12Л + 0.5 % МУНТ-СООН		854
ЛБС-4 + ткань ПВП-КТ11-12Л + 1.0 % МУНТ-СООН		847

В результате оказалось, что введение МУНТ-СООН при получении модифицированных композиционных материалов не приводит к уменьшению теплопроводности. В пределах 0.5–1% МУНТ-СООН, введенного в качестве модификатора, величина теплопроводности практически не меняется (с учетом погрешности измерений).

3.3 Получение магнитных материалов нового типа на основе МУНТ и магнитоактивных поляядерных комплексов переходных металлов.

Сами по себе МУНТ также могут служить основой нового материала, если к ним, например, «привить» магнитоактивные фрагменты. Для этой цели, безусловно, требуется определенная подготовка поверхности МУНТ, а именно, как уже упоминалось, введение химически активных группировок в тело нанотрубок. Конечно, использование карбоксилированных МУНТ позволяет рассчитывать на взаимодействие карбоксилатных групп с атомами «магнитных» металлов (что в итоге было обнаружено в работе), однако, нам казалось, что появление в структуре функциональных групп пиридиновых фрагментов, имеющих большое сродство с «магнитными» атомами *d*-металлов, будет более предпочтительным.

Таблица 2. Результаты исследований температурного коэффициента линейного расширения экспериментальных образцов композиционных материалов.

Обозначение экспериментального образца КМ	Содержание углеродных нанодобавок, % вес.	Содержание дополнительных добавок, %	Значение температурного коэффициента, $10^{-6} \cdot \text{град}^{-1}$
ЛБС-4 + ткань ПВП-КТ11-12Л	нет	нет	7.8
ЛБС-4 + ткань ПВП-КТ11-12Л + 0.5 % МУНТ	0.5 % МУНТ-СООН	нет	7.6
ЛБС-4 + ткань ПВП-КТ11-12Л + 1.0 % МУНТ	1.0 % МУНТ-СООН	нет	7.5

3.3.1 Модификация поверхности карбоксилированных МУНТ-СООН производными аминопиридина.

«Прививка» пиридиновых фрагментов на поверхность МУНТ-СООН выполнена по аналогии с известной методикой, разработанной С.В. Савиловым и М.Н. Кириковой в МГУ (химический факультет) [5]. Для ковалентного присоединения органических аминов к карбоксилатным группам на поверхности МУНТ нанотрубки МУНТ-СООН были обработаны тионилхлоридом с образованием хлорангидридных фрагментов. Последующая реакция новых МУНТ-СОСl с амином дает продукт МУНТ-СО-NHR (R^1 – продукт на основе 4-(аминометил)пиридина, R^2 - на основе 3-(аминометил)пиридина) (рис. 5).

Термографические исследования продуктов реакции показали, что температура начала убыли массы для МУНТ-СО-NHR¹ значительно ниже, чем для МУНТ-СООН и равна 215 ± 5 °С. В температурном интервале 215–650 °С суммарная потеря массы для МУНТ-СО-NHR¹ составляет $10.6 \pm 2.0\%$. Поскольку формально исходным базовым образцом для химической функционализации был МУНТ-СООН, то можно предполагать, что произошло введение более тяжелых функциональных группировок. Можно предположить, что процесс деструкции амидного фрагмента, связанного с МУНТ, будет сопровождаться выделением газообразных продуктов, которое начинается при температуре близкой к кипению исходного 4-(аминометил)пиридина ($t_{\text{кип}} = 230$ °С).

При этом в масс-спектре газовой фазы в условиях термогравиметрического эксперимента (рис. 6) не наблюдаются пики, отвечающие $m/z = 107$ и 108 и соответствующие ионизированной нейтральной молекуле $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$, что, можно полагать, свидетельствует об отсутствии свободного 4-(аминометил)пиридина в образце. При этом в масс-спектре зафиксированы ионные токи с m/z : 80, 79, 63, 57, 53, 52, 51, 50, 44, 30, 28 (рис. 6, пик с $m/z = 44$ не приведен).

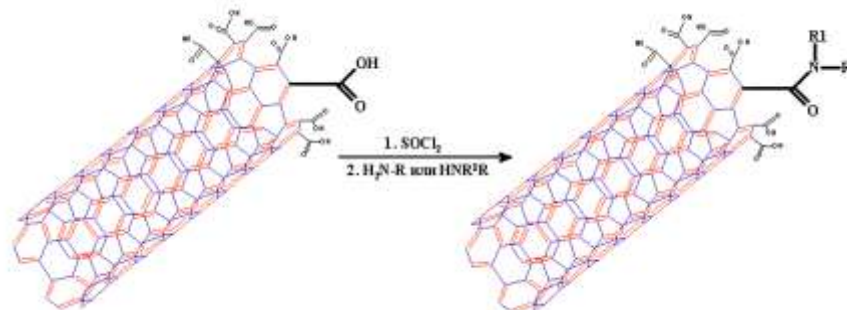


Рис. 5. Присоединение аминов к МУНТ-СООН.

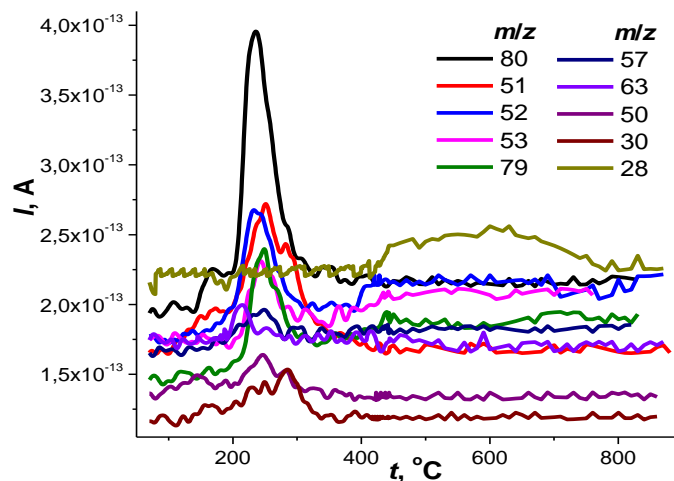


Рис. 6. Масс-спектр газовой фазы при нагревании образца МУНТ-СО-NHR¹.

По данным элементного анализа, МУНТ-СО-NHR¹ содержит 5.36% азота, что предположительно соответствует 20 группам NHR¹ на 1000 атомов углерода в нанотрубке. По данным ИК-спектроскопии МУНТ-СО-NHR¹ содержат полосы поглощения пиридинового фрагмента и групп NH (3232 см^{-1}).

По данным растровой просвечивающей электронной микроскопии (рис. 7) для МУНТ-СО-NHR¹ наблюдается довольно сложная морфология. При этом большая часть нанотрубок представлена в виде пучков разного размера. Высокое разрешение просвечивающей электронной микроскопии позволяет также увидеть наличие пучков нанотрубок, внешний диаметр которых не превышает 20 нм. Отметим, что на одиночных трубках видны небольшие «наросты» (15–25 нм), природа которых пока не ясна, хотя при этом нельзя исключать результат образования суперпозицией изображений самой трубки и примесной фазы.

Термогравиметрические исследования МУНТ-СО-NHR², выполненные в идентичных условиях, показали, что температура начала убыли массы соответствует довольно низкой величине 180 ± 5 °С. В температурном интервале 180–600 °С суммарная по-

теря массы составляет $13.6 \pm 2.0\%$, что несколько превышает потерю массы для МУНТ-СО-NHR¹. При этом анализ масс-спектра газовой фазы в условиях термогравиметрического эксперимента в инертной атмосфере также показывает, что пики, отвечающие $m/z = 107$ и 108 , соответствующие ионизированной нейтральной молекуле $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$, отсутствуют, что позволяет считать, что в образце нет свободного амина. Пики ионных токов с m/z равными 80 ($[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+$), 79 ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$), 78 ($[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]^+$), 57 ($[\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}]^+$), 54 ($[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}]^+$), 52 ($[\text{C}_3\text{H}_2\text{N}]^+$), 51 ($[\text{C}_3\text{HN}]^+$), 39 ($[\text{C}_2\text{HN}]^+$) и 30 ($[\text{CH}_4\text{N}]^+$), вероятно, отвечают ионизации отщепляющейся амидной группировке.

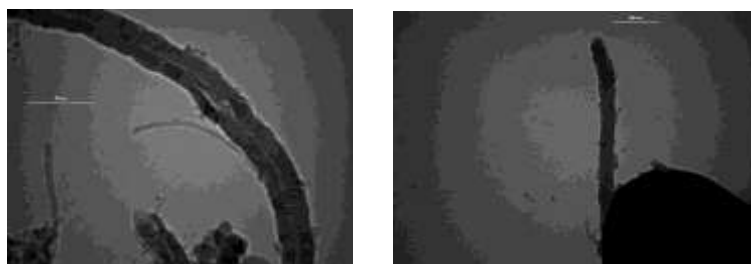


Рис. 7. Микрофотографии образца МУНТ-СО-NHR¹.

Таким образом, можно сказать, что в результате конденсации хлорангирида, в котором роль заместителя играет углеродная нанотрубка, с аминопиридинами, образуются новые функционализированные материалы на основе МУНТ, поверхность которых содержит периферийные ковалентно-связанные органические группы, содержащие пиридиновый фрагмент. Присутствие последнего на поверхности МУНТ позволяет рассчитывать на возможность дальнейшего взаимодействия таких структурами с металлосодержащими фрагментами.

3.3.2 Исследование реакций МУНТ-СООН и МУНТ-СО-NHR с полиядерными комплексами, содержащими «магнитные» атомы меди(II), железа(III) и никеля(II).

С целью исследования возможности получения магнитоактивных материалов на основе МУНТ нами были исследованы реакции взаимодействия функционализированных МУНТ с полиядерными комплексами переходных металлов, содержащих неспаренные электроны. В качестве исходных, так сказать базовых матричных элементов, были использованы МУНТ-СООН и МУНТ-СО-NHR, содержащих функциональные группы разного типа. В качестве полиядерных молекул с «магнитными» атомами металлов были использованы $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2]$ ($\text{HPiv} = \text{HO}_2\text{CCMe}_3$) (**3**, содержит два атома Cu(II) , $S = 1/2$), $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ (**4**, содержит два атома Fe(III) ($S = 5/2$) и один атом Ni(II) ($S = 1$)) и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**5**, Fe(III) , $S = 5/2$).

Известно, что биядерный комплекс меди **3** и гетероядерное соединение с атомами железа(III) и никеля(II) **4**, содержат лабильные молекулы пивалиновой кислоты, которые легко замещаются на N-донорные лиганды (особенно пиридинового типа) с образованием новых кластеров [7]. Так же для обоих случаев вероятно полное или частичное замещение пивалат анионов на другие карбоксилатные анионы, вполне возможно и на те, что связаны с поверхностью УНТ. Это позволяет рассчитывать на об-

разование новых соединений с аналогичным строением металлоостова или же продуктов деструкции исходных карбоксилатных полиядерных структур.

Взаимодействие МУНТ-СО-NHR¹ с димерным пивалатом меди **3** проходит в мягких условиях (ультразвуковая обработка суспензии нанотрубок в растворе **3** в CH₂Cl₂ при 40 °С, 24 часа). Исследование термического поведения выделенного черного порошка {Cu}-МУНТ-СО-R¹ (**6**) в атмосфере воздуха показывает, что интенсивное выгорание органических составляющих образца происходит в интервале 300–500 °С. В этом случае регистрируются пики ионных токов с $m/z = 44$ (CO₂⁺) и 30 (NO⁺), отвечающие ионизации молекул CO₂ и NO. В этом же температурном интервале были зарегистрированы пики ионных токов с m/z равными 78 (C₆H₆⁺) и 38 (HCl⁺) (рис. 8), появление которых может быть связано с удалением следовых количеств остаточной хлорангидридной группы и продуктов деструкции углеродного каркаса. Однако, в атмосфере воздуха в интервале температур 170–350 °С масс-спектр газовой фазы продуктов распада **6** (рис. 8) подобен масс-спектру МУНТ-СО-NHR¹ с 4-(аминометил)пиридином (рис. 6): пики ионных токов с m/z равными 80 (C₅H₆N⁺), 53 (C₃H₃N⁺), 52 (C₃H₂N⁺), 51 (C₃HN⁺) и 50 (C₄H₂⁺), вероятно, отвечают ионизации продуктов распада отщепляющейся без окисления амидной группировке. Остаточная масса образца **6** (серо-черного цвета) при температуре 550 °С составляет 4.3±1.5% от исходной навески. По данным РФА данный продукт, в пределах погрешности анализа, является оксидом меди.

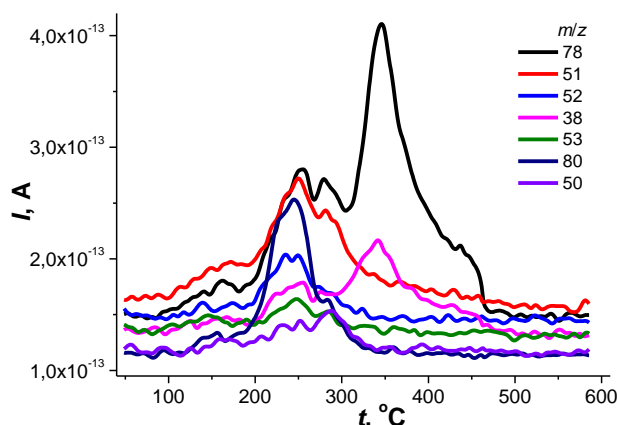


Рис. 8. Масс-спектр газовой фазы при нагревании образца **6**.

По результатам растровой электронной микроскопии содержание меди в образце **6** соответствует 0.98%. Этот результат подтверждается данными, полученными методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии - 1–1.5%.

Так же наличие атома Cu(II) в **6** (суспензия **6** в CH₂Cl₂) подтверждено методом спектроскопии ЭПР. Как известно, УНТ обладают характерным спектром ЭПР вследствие наличия остатков катализатора (широкая линия с $g > 2.0023$), парамагнитных примесей и делокализации электронов в проводящей области УНТ ($g = 2.0023$) (см. спектр ЭПР для суспензии МУНТ-СО-R¹ в CH₂Cl₂ на рис. 9, а). На рисунке 9, б представлен спектр ЭПР суспензии образца {Cu}-МУНТ-СО-R¹ в CH₂Cl₂. На рисунке 10 показан спектр ЭПР, полученный в результате процедуры вычитания спектра ЭПР МУНТ-СО-R из спектра {Cu}-МУНТ-СО-R¹.

Спектр состоит из интенсивной линии с $g = 2.1037$, которую можно отнести к перпендикулярной ориентации g -тензора. Параллельная ориентация g -тензора вследствие эффектов уширения не наблюдается. Значение g -тензора характерно для мономерных комплексов меди с кислородным окружением в синглетном состоянии с полным спином $S = 1/2$. Таким образом можно полагать, в результате реакции биядерный комплекс **3** претерпевает деструкцию до мономерных фрагментов, которые зафиксированы на поверхности МУНТ-СО- R^1 .

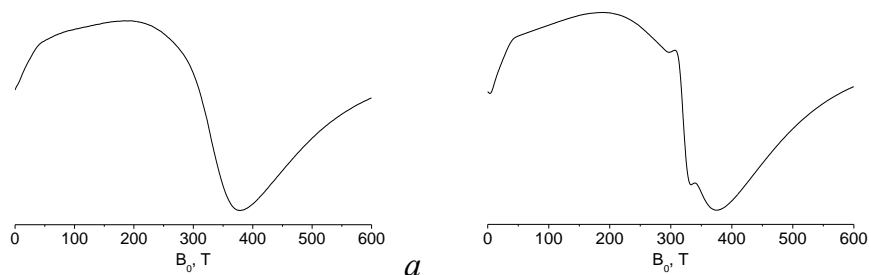


Рис. 9. Спектры ЭПР для МУНТ-СО-NHR¹ (а) и {Cu}-МУНТ-СО- R^1 (б, в) (суспензия в CH_2Cl_2 , $T = 293$ К, X-диапазон).

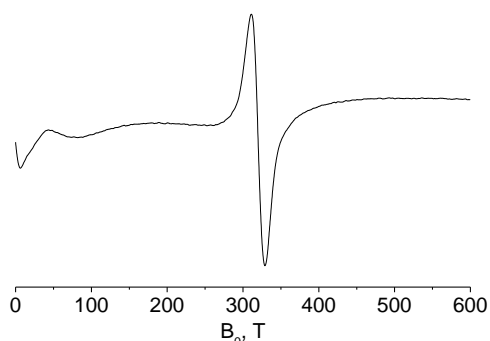


Рис. 10. Спектр ЭПР медьсодержащего фрагмента в {Cu}-МУНТ-СО- R^1 (в), полученный вычитанием фона МУНТ-СО- R^1 (суспензия в CH_2Cl_2 , $T = 293$ К, X-диапазон).

Морфология МУНТ изучена с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 11). Хотя наблюдается довольно сложная морфология исследуемого объекта, можно наблюдать небольшие агломераты аморфного углерода. При этом большая часть нанотрубок представлена в виде пучков разного размера. Высокое разрешение просвечивающей электронной микроскопии позволяет также увидеть наличие пучков нанотрубок, внешний диаметр которых не превышает 20 нм. Отметим, что на одиночных трубках видны небольшие «наросты» (15–25 нм), природа которых пока не ясна (рис.12), хотя при этом нельзя исключать результат образования суперпозицией изображений самой трубки и примесной фазы.

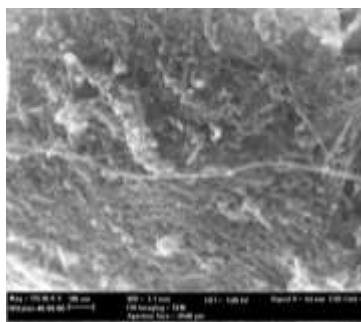


Рис. 11. Микрофотографии (данные СЭМ) образца **б**.

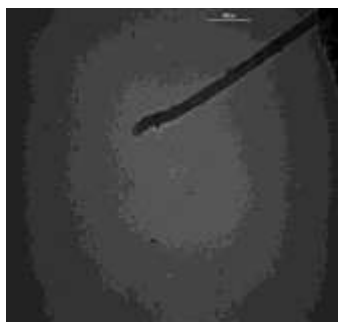


Рис. 12. Микрофотографии (данные ТЭМ) образца **б** (выделенные на рисунках шкалы соответ-

вует 200 нм (а) и 100 нм (б)).

Также была исследована реакция взаимодействия карбоксилированных МУНТ-СООН с **3** (ультразвуковая обработка суспензии нанотрубок в растворе **3** в CH_2Cl_2 при 40°C , 24 часа). По результатам атомно-абсорбционной спектрофотометрии содержание меди в образце {Cu}-МУНТ-СО- L соответствует 6%. Наличие Cu(II) в {Cu}-МУНТ-СООН (**7**) (суспензия в CH_2Cl_2) также подтверждено методом спектроскопии ЭПР. Морфология данного образца изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 13). На микрофотографиях, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии так же можно наблюдать небольшие агломераты аморфного углерода и увидеть наличие пучков нанотрубок, внешний диаметр которых не превышает 50 нм.

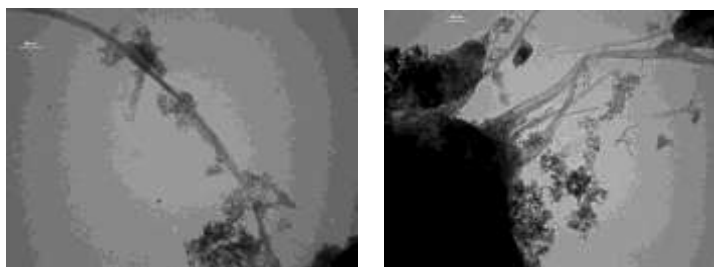


Рис. 13. Электронные микрофотографии (ТЭМ) для **7**.

Отсутствие эффекта магнитного упорядочения для медьсодержащих материалов **6** и **7** их вряд ли можно отнести к «магнитным» материалам, хотя магнитная активность веществ прослеживается методом спектроскопии ЭПР. Такого рода материалы могут быть полезны в качестве своеобразных магнитных меток, позволяющих детектировать наличие МУНТ в различных композитах.

Усложнение структуры металлосодержащего молекулярного агента (комплекс **4**) в его реакции с исходным МУНТ-СО- NHR^2 приводит к изменению свойств конечного продукта {Fe₂Ni}-МУНТ-СО- R^2 (**8**). По данным мессбауэровской спектроскопии, для нового соединения **8** зарегистрированы сигналы как от атомов трехвалентного, так и от атомов двухвалентного железа. Судя по всему, в результате взаимодействия комплекса **4** с модифицированными МУНТ произошло восстановление одного из атомов железа(III) в исходном треугольном фрагменте до двухвалентного.

Согласно результатам локального рентгеноспектрального анализа, содержание железа и никеля в образце **8** соответственно равны 2 и 0.8 масс.%. Эти данные близки к соотношению металлов в исходном треугольнике (2 : 1), но несколько отличаются от результатов, полученных атомно-абсорбционной спектроскопией: Fe - 3.3 масс.% , Ni – 1.8 масс.%. Морфология образца **8** изучена с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 15). При этом наблюдается существенное сплетение нанотрубок, хотя ярко выраженных пучков или «наростов» на трубках нет. Лишь на концах МУНТ видны небольшие утолщения, что, возможно говорит о более активных R, расположенных в этих местах.

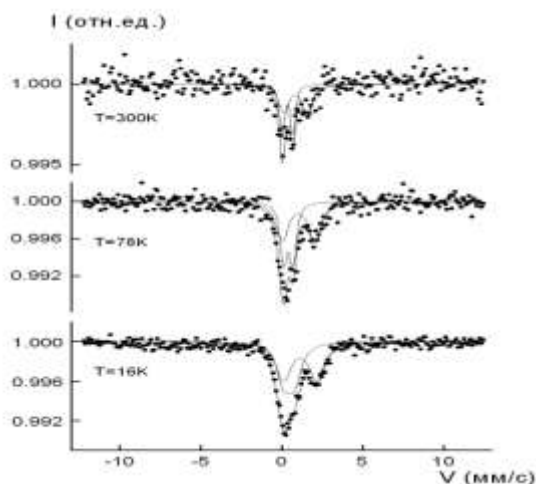


Рис. 14. Мессбауровский спектр Fe в образце **8** при $T = 16\text{--}300\text{ K}$.

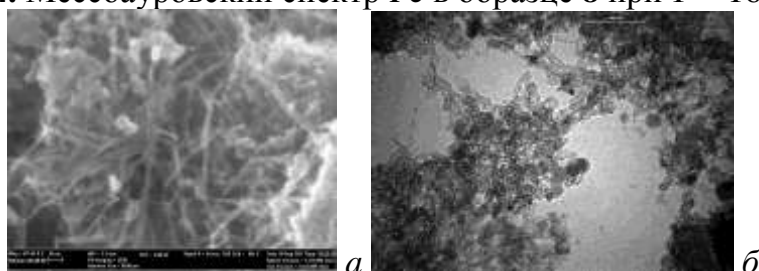


Рис. 15. Микрофотографии (данные СЭМ (а) и ТЭМ (б)) образца **8**.

Так же в качестве исходного агента в реакциях с модифицированными МУНТ нами был использован водный хлорид железа(III), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($S = 5/2$), который в различных реакциях может формировать различные оксокластеры, содержащие высокоспиновые атомы железа(III). Образец $\{\text{Fe}\}$ -МУНТ-СО-NHR² (**9**) был получен при взаимодействии МУНТ-СО-NHR² и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в MeCN. По данным атомно-абсорбционной спектрофотометрии содержание железа в образце составляет 0.8–1 масс. %. По результатам локального рентгеноспектрального анализа содержание железа в образце **9** составляет 0.7–1.5 масс.%, что коррелирует с данными полученными методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

При проведении термоллиза, выполненного как в инертной атмосфере, так и на воздухе, МУНТ-СО-NHR² и **9** проявляют подобие в поведении зависимости изменения масс образца в интервале температур 170–300 °С. Это позволяет предположить, что на начальном этапе процесса независимо от атмосферы его проведения имеет место частичное удаление R без заметного окисления. Интенсивное выгорание органических составляющих образца **9** в атмосфере воздуха происходит в интервале 480–580 °С. Остаточная масса образца (черного цвета) при температуре 650 °С составляет $4.7 \pm 1.5\%$ от исходной навески и соответствует смешанному оксиду Fe_3O_4 .

Морфология соединения **9** изучена с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 16). Хотя для **9** наблюдается довольно сложная картина исследуемого объекта, можно проследить формирование пучков нанотрубок разного размера для большей части $\{\text{Fe}\}$ -МУНТ-СО-NHR². Высокое разрешение просвечивающей электронной микроскопии позволяет также увидеть наличие пучков нанотрубок, внешний диаметр которых не превышает 20 нм.

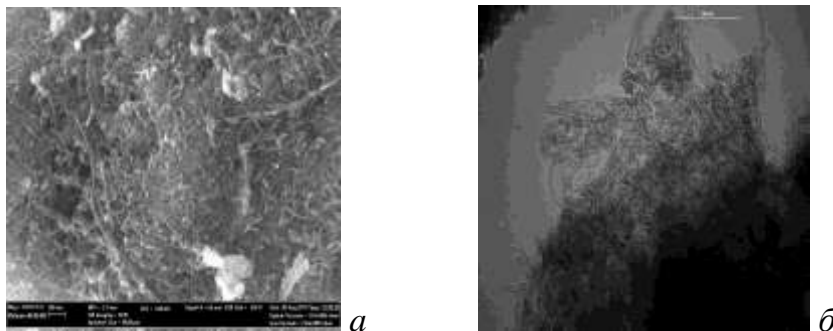


Рис. 16. Микрофотографии (СЭМ (а) и ТЭМ (б)) образца 9.

Наличие магнитных атомов железа(III) в 9 подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии. При этом неожиданно оказалось, что при понижении температуры для этого вещества наблюдается фазовый переход в магнитно-упорядоченное состояние при 16 К, причем начинается он несколько выше по температуре (между 78 и 16 К, температурах, при которых выполнен эксперимент) (рис. 17, табл. 3). Такое поведение, по-видимому, может свидетельствовать о наличии полиядерных структур (например, оксокластеров железа(III)). Согласно магнетохимическим исследованиям 9 на кривой зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля при 2 К наблюдается гистерезис, кривая выходит на насыщение (рис. 18). Такое поведение характерно для суперпарамагнитных веществ ниже температуры блокировки. Коэрцитивная сила составляет $H_C = 419$ Ое, а намагниченность насыщения $\sigma_s = 552$ emu/mol.

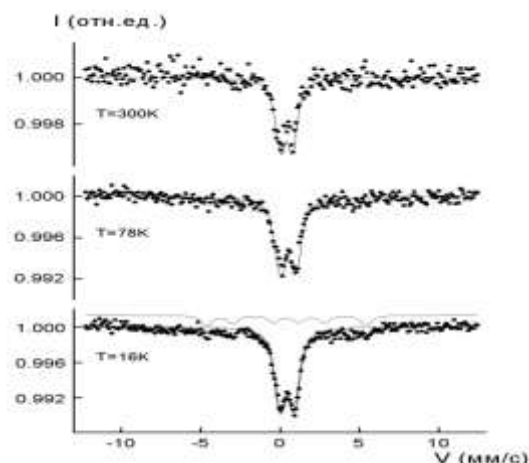


Рис. 17. Мессбауэровские спектры Fe в образце 9 при 300, 78 и 16 К.

Таблица 3. Параметры форм Fe по данным Мессбауэровской спектроскопии в 9 при различных температурах (здесь и далее δ – изомерный сдвиг относительно α -Fe; Δ – квадрупольное расщепление или квадрупольный сдвиг; H_{in} – внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe , A – относительное содержание).

$T, \text{ K}$	Форма Fe	δ	Δ	$H_{in},$ $\pm 0.5 \text{ T}$	$A,$ $\pm 5 \%$
		± 0.03	мм/с		
300	Fe^{3+} (парамагнитный)	0.40	0.83	-	1.00
78	Fe^{3+} (парамагнитный)	0.50	0.91	-	1.00
16	Fe^{3+} (парамагнитный)	0.49	0.85	-	0.75
	Fe^{3+} (магнитный)	0.40	-1.00	30.9	0.25

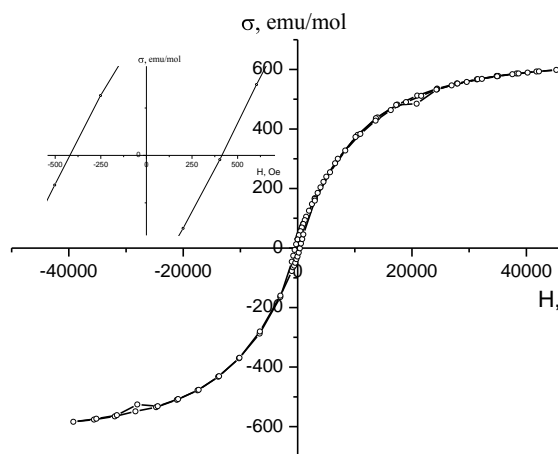


Рис. 18. Полевая зависимость намагниченности для **9** при $T = 2$ К.

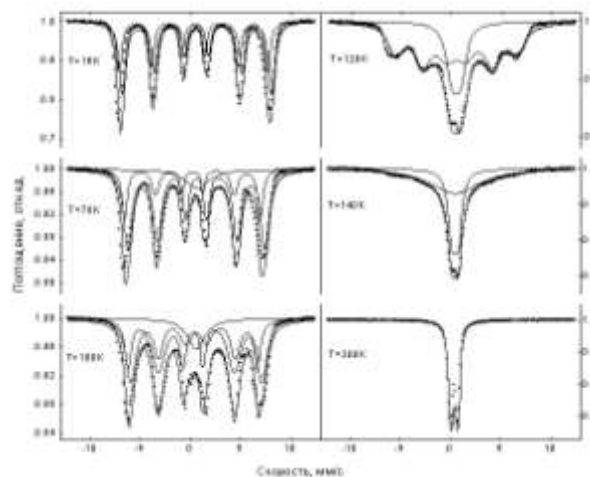


Рис. 19. Мессбауровские спектры Fe в образце **10** при 300, 140, 120, 100, 78 и 16 К.

При этом можно рассчитать константу анизотропии (по формуле $K = H_c \sigma_s/2$), которая равна $K \approx 10^3 \text{ erg/cm}^3$. Следует отметить на полевой зависимости присутствие аномалии намагничивания при 25 кОе, что связано с особенностями геометрии объектов. У вытянутых по одной оси нанотрубок появляется ось легкого намагничивания и соответственно анизотропия. Это явление еще называют магнитной текстурой.

Для усиления сигнала при регистрации мессбауровского спектра, в качестве исходного реагента был использован водный хлорид железа(III), содержащий изотоп ^{57}Fe (обогащение $>95\%$). Показано, что полученный образец $\{^{57}\text{Fe}\}$ -МУНТ-СО-**R**² (**10**) переходит в магнитоупорядоченное состояние уже при 120 К (рис. 19, табл. 5).

Очевидно, для интерпретации наблюдаемого в образце **9** и **10** эффекта (в отличие от **8**, для которого магнитного упорядочения не наблюдается) требуются дополнительные исследования. Пока можно лишь предположить, что ионы железа агломерируются в кластеры примерно размером 4–5 нм (вероятно, оксокластеры) и входят внутрь или же «закрывают» концевые или боковые открытые полости МУНТ. В этой ситуации для **10** около 100 К наблюдается появление «магнитной структуры» (табл. 5).

Морфология соединения **10** изучена с помощью растровой электронной и атомно-силовой микроскопии (рис. 20). По результатам локального рентгеноспектрального анализа содержание железа в образце **10** составляет 5–5.5 масс. %. Это согласуется с данными, полученными методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии – 6 масс. %. Однако пока остается неясным, почему при использовании исходного хлорида с атомами ^{57}Fe его количество, связанное с МУНТ увеличивается по крайней мере в 3 раза по сравнению с производным, содержащим обычное железо, несмотря на полную аналогию синтезов.

Следует также отметить на микрофотографии, полученной методом атомно-силовой микроскопии, отчетливое присутствие «наростов» (15–25 нм), природу которых возможно связать с образованием оксокластеров железа.

Таблица 4. Параметры форм Fe по данным мессбауэровской спектроскопии в **10** при различных температурах.

<i>T</i> , К	Форма Fe	δ	Δ	H_{in} , ± 0.5 Т	<i>A</i> , ± 5 %
		± 0.03 мм/с			
300	Fe ³⁺ (парамагнитный)	0.38	0.70	-	1.00
140	Fe ³⁺ (монолиния)	0.45	-	-	0.59
	Fe ³⁺ (парамагнитный)	0.45	0.70	-	0.41
120	Fe ³⁺ (парамагнитный)	0.47	0.85	-	0.25
	Fe ³⁺ (магнитный)	0.49	0.23	37.7	0.75
100	Fe ³⁺ (монолиния)	0.63	-	-	0.10
	Fe ³⁺ (магнитный)	0.24	0.15	40.3	0.45
	Fe ^{2.5+} (магнитный)	0.61	0.07	41.3	0.45
78	Fe ³⁺ (монолиния)	0.16	-	-	0.10
	Fe ³⁺ (магнитный)	0.20	0.46	42.2	0.24
	Fe ^{2.5+} (магнитный)	0.63	0.14	42.6	0.66
16	Fe ³⁺ (магнитный)	0.30	0.35	46.2	0.42
	Fe ^{2.5+} (магнитный)	0.64	0.25	46.6	0.58

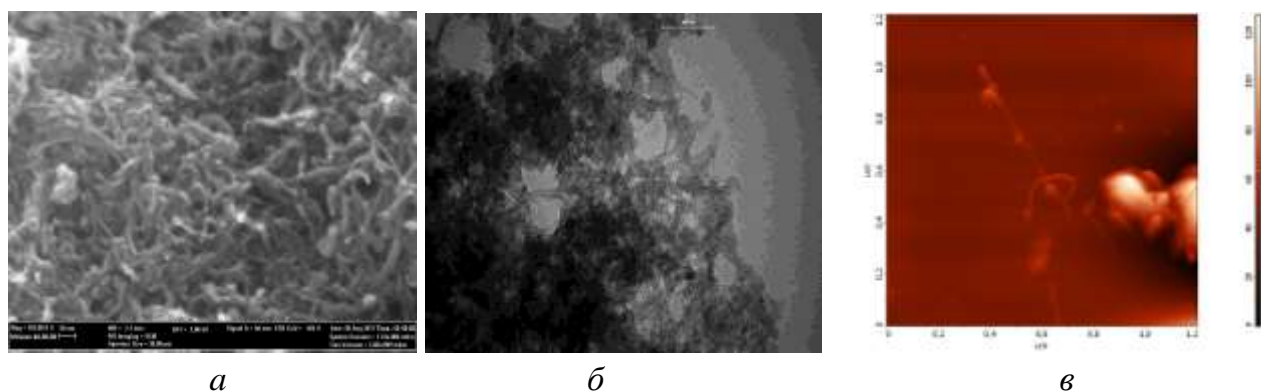


Рис. 20. Микрофотографии ((данные СЭМ (а), ТЭМ (б) и АСМ (в)) образца **10**.

Удаление азотсодержащего фрагмента R из нанотрубок и использование исходных МУНТ-СООН, в которых присутствуют функциональные карбоксилатные фрагменты, заметно меняет картину.

При взаимодействии МУНТ-СООН и Fe⁵⁷Cl₃·6H₂O в MeCN образуется соединение {⁵⁷Fe}-МУНТ-СООН (**11**). Согласно результатам локального рентгеноспектрального анализа, содержание железа в образце **11** составляет 0.5–1 масс.%, что согласуется с данными атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Fe - 0.9 масс. %), но существенно меньше чем в **10**, содержащем пиридиновый фрагмент.

Морфология образца **11**, изученная с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией, достаточно сложна. При этом на микрофотографиях полученных методом просвечивающей электронной спектроскопии можно наблюдать образование «наростов» на нанотрубках (рис. 21), которые детектировались также в случае **9** и **10**, хотя и в меньшем количестве.

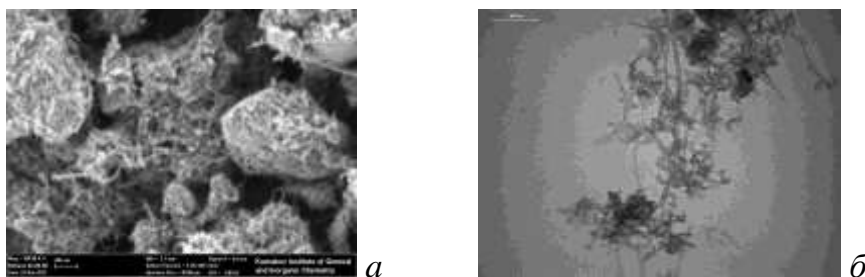


Рис. 21. Микрофотографии (данные СЭМ (а) и ТЭМ (б)) образца **11**.

В мессбауэровских спектрах **11** четко проявляется динамический эффект (рис. 22). Он состоит в том, что величина сигнала (ось ординат) возрастает почти на порядок при переходе от комнатной температуры до $T = 16$ К (табл. 5). Это свидетельствует о том, что атомы Fe нежестко закреплены при $T = 300$ К, т.е. среднеквадратичная амплитуда смещений атомов Fe достаточно велика. При понижении температуры матрица сжимается, а атомы Fe смещаются гораздо меньше и величина эффекта Мессбауэра возрастает. В спектре при $T = 16$ К отчетливо проявляется коллективный магнетизм почти для половины атомов железа. Об этом свидетельствует магнитная сверхтонкая структура с эффективным внутренним полем на ядре Fe $H_{in} = 45.1$ Т, которая, весьма вероятно, характеризует цепочки Fe–O–Fe, ответственные за суперобменные взаимодействия в малых кластерах ($d \sim 2\text{--}3$ нм). Появление магнитного упорядочения лежит в интервале 25–50 К (ближе к 50 К).

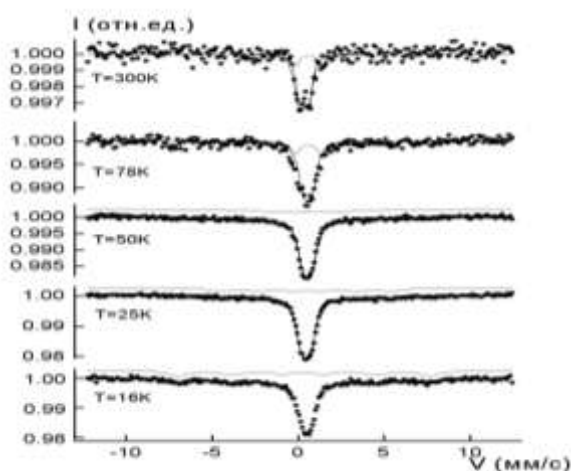


Рис. 22. Мессбауэровские спектры Fe в образце **11** при 300, 78, 50, 25 и 16 К.

В заключении можно отметить, что использование МУНТ функционализированных органическими фрагментами $-\text{COOH}$ или $-\text{CO-NH-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ позволяет получать нанотрубки, содержащие магнитоактивные металлофрагменты, являющиеся носителями магнитных свойств всего материала.

Природа исходных металлосодержащих реагентов существенно влияет на магнитные свойства конечного продукта: использование исходных комплексов с атомами металлов, имеющих высокое значение спина (например, Fe(III), $S = 5/2$) инициирует формирование «магнитных» материалов, проявляющих эффект магнитного упорядочения и гистерезис намагниченности. В противоположность этому применение в ка-

честве металлирующих агентов комплексов меди(II) ($S = 1/2$) с низким спином, приводит к формированию веществ, в которых присутствуют лишь моноядерные комплексные фрагменты с парамагнитными атомами Cu(II). Кроме того, в отношении железосодержащих МУНТ описанных в данной работе, можно заметить, что магнитные свойства МУНТ с атомами железа существенным образом зависят от природы исходного металлсодержащего реагента и, как оказалось, от изотопа металла.

Таблица 5. Параметры форм Fe по данным мессбауэровской спектроскопии в **11** при различных температурах.

T, К	Форма Fe	δ	Δ	H_{in} , ± 0.5 T	A, ± 0.05
		± 0.03 мм/с			
300	Fe ³⁺ (парамагн.)-1	0.38	0.48	-	0.78
	Fe ³⁺ (парамагн.)-2	0.61	1.55	-	0.22
78	Fe ³⁺ (парамагн.)-1	0.55	0.41	-	0.78
	Fe ³⁺ (парамагн.)-2	0.60	1.61	-	0.22
50	Fe ³⁺ (парамагн.)-1	0.53	0.46	-	0.70
	Fe ³⁺ (монолиния)	0.40	-	-	0.30
25	Fe ³⁺ (парамагн.)-1	0.49	0.46	-	0.68
	Fe ³⁺ (магнитн.)	0.50	0.10	30.8	0.32
16	Fe ³⁺ (парамагн.)-1	0.48	0.45	-	0.58
	Fe ³⁺ (магнитн.)	0.34	0.00	45.1	0.42

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые методики получения МУНТ, в которых катализаторами процесса являются оксидные смешаннометаллические системы, генерируемые *in situ* в процессе термического синтеза нанотрубок из гетерометаллических комплексов переходных металлов [Ni₂Mg(Piv)₆(2,2'-bpy)₂] и [Co₂Mg(Piv)₆(2,4-lut)₂].
2. Найдены способы повышения эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе бакелитового лака и стеклоткани, применяемых в авиационной и при создании спускаемых космических аппаратов путем введения в связующее МУНТ-СООН. При этом определены оптимальные концентрации углеродных нанотрубок в таких материалах (от 1 до 0.5 мас. %)
3. Разработаны новые способы модификации поверхности МУНТ, позволяющие «закреплять» органические фрагменты с пиридилными заместителями путем взаимодействия МУНТ-СОСl с 3- и 4-аминометилпиридинами, а также показано, что полученные МУНТ-СО-NHR (R = 3- или 4-NH-CH₂-C₅H₄N) могут служить матрицами для нанесения на поверхность нанотрубок различных производных переходных металлов.
4. Найдено, что ультразвуковая обработка суспензии нанотрубок МУНТ-СООН и МУНТ-СО-NHR в растворе [Cu₂(Piv)₄(HPiv)₂] в CH₂Cl₂ приводит к образованию черного порошка {Cu}-МУНТ-СО-R (R = 4-NH-CH₂-C₅H₄N), в котором атомы Cu(II) присутствуют в виде моноядерных фрагментов, детектируемых в спектрах ЭПР.

5. Показано, что магнитные свойства продуктов взаимодействия МУНТ-СООН и МУНТ-СО-NHR с $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в MeCN (включая соль с изотопами ^{57}Fe , обогащение >95%) существенно различаются. Продукт взаимодействия МУНТ-СО-NHR и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, {Fe}-МУНТ-СО-NHR, проявляет фазовый переход в магнитно-упорядоченное состояние между 78 и 16 К (по данным мессбауэровской спектроскопии), с петлей гистерезиса при 2 К (коэрцитивная сила $H_C = 419$ Ое) при намагничённости насыщения $\sigma_s = 552$ emu/mol. При использовании $^{57}\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для образца { ^{57}Fe }-МУНТ-СО-R удается зарегистрировать появление магнитного упорядочения при 120 К. Для продукта взаимодействия МУНТ-СООН и $\text{Fe}^{57}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в MeCN, { ^{57}Fe }-МУНТ-СООН, зафиксирован фазовый переход в магнитноупорядоченное состояние выше 25 К (в интервале 25–50 К).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. **Е.Ф. Жарикова**, В.В. Зюзин, В.В. Шишагин, Е.Н. Зорина, М.Е. Никифорова, А.А. Сидоров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Патент РФ № 2431600 «Способ получения углеродных нанотрубок» 2010 г.
2. А.А. Сидоров, М.Е. Никифорова, Н.В. Заузолкова, Е.Н. Зорина, Г.Г. Александров, М.А. Кискин, В.Н. Зюзин, **Е.Ф. Жарикова**, С.В. Савилов, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Новый гетерометаллический биядерный карбоксилатный комплекс с атомами магния и никеля – молекулярный прекурсор для получения катализатора синтеза углеродных нанотрубок. *Известия высших учебных заведений*, 2010, 53, С.69.
3. **Е.Ф. Жарикова**, Л.И. Очертянова, И.В. Василенко, И.В. Гонтарь, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин, Ж.В. Доброхотова, М.А. Кискин, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Многослойные углеродные нанотрубки с пиридинсодержащим фрагментом и ионами меди(II). *Известия АН, Сер. хим.* 2012, №7, С.1415.
4. **Е.Ф. Жарикова**, Л.И. Очертянова, И.В. Василенко, Ж.В. Доброхотова, А.С. Богомяков, В.К. Имшенник, Ю.В. Максимов, М.А. Кискин, В.К. Иванов, Д.И. Кирдянкин, Б.Р. Шуб, М.В. Гришин, А.К. Гатин, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Новый магнитный материал на основе модифицированных многослойных углеродных нанотрубок и производных железа(III). *Известия АН, Сер. хим.* 2013, №3, С. 645.
5. **Е.Ф. Жарикова**, Н.В. Заузолкова, Е.Н. Зорина, М.А. Кискин, Ж.В. Доброхотова, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Синтез углеродных нанотрубок пиролизом метана на металлсодержащих катализаторах. Тезисы I-ой Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН. 2011г.
6. **Е.Ф. Жарикова**, Л.И. Очертянова, Н.Н. Ефимов, Ж.В. Доброхотова, М.А. Кискин. Многослойные углеродные нанотрубки с пиридинсодержащим фрагментом и ионами меди(II). Тезисы II-ой Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН. 2012г.
7. **Е.Ф. Жарикова**, Л.И. Очертянова, И.В. Василенко, И.В. Гонтарь, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин, Ж.В. Доброхотова, М.А. Кискин, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Многослойные углеродные нанотрубки с пиридинсодержащим фрагментом и ионами ме-

ди(II). Тезисы VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров. 2012г.

8. **Е.Ф. Жарикова**, Л.И. Очертянова, И.В. Василенко, И.В. Гонтарь, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин, Ж.В. Доброхотова, М.А. Кискин, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Многослойные углеродные нанотрубки с пиридинсодержащим фрагментом и ионами меди(II). Тезисы Четвертой всероссийской с международным участием школеконференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты». 2012г.

9. **Е.Ф. Жарикова**, Л.И. Очертянова, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин, Ж.В. Доброхотова, М.А. Кискин, А.С. Богомяков, В.К. Имшенник, Ю.В. Максимов, Б.Р. Шуб, М.В. Гришин, А.К. Гатин, И.Л. Еременко. Методы получения новых активных магнитных материалов на основе МУНТ и координационных соединений переходных металлов. Тезисы Международной конференции «Металлоорганическая и координационная химия: фундаментальные и прикладные аспекты» 2013г.

Список цитируемой литературы

1. А.А. Сидоров, М.Е. Никифорова, Н.В. Заузолкова, Е.Н. Зорина, Г.Г. Александров, М.А. Кискин, В.Н. Зюзин, Е.Ф. Жарикова, С.В. Савилов, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. *Известия высших учебных заведений*. 2010. Т. 53. С. 69-73.
2. Н.В. Заузолкова. Разработка способов синтеза гетерометаллических комплексов 3d-элементов (Co(II), Ni(II), Cu(II)) с карбоксилатными лигандами и их аналогами: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / Москва, 2010, С. 51.
3. Э.Г. Раков. *Успехи химии*. 2000. Т. 69. С. 41.
4. Д.А. Гришин, Синтез углеродных нанотрубок пиролизом метана: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Москва, 2005, С. 39.
5. М.Н. Кирикова, Физико-химические свойства функционализированных многостенных углеродных нанотрубок: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Москва, 2009, С. 76.
6. A.Rasheed, J.Y. Howe, M.D. Dadmun, P.F. Britt. *Carbon*. 2007. V. 45. P. 1072.
7. I. Fomina, Zh. Dobrokhotova, G. Aleksandrov, A. Bogomyakov, M. Fedin, A. Dolganov, T. Magdesieva, V. Novotortsev, I. Eremenko. *Polyhedron*. 2010. V. 29. P. 1734.

Благодарности

Автор выражает особую признательность и глубокую благодарность научному руководителю к.х.н. М.А.Кискину, д.х.н. А.А.Сидорову и д.х.н. И.Б.Барановскому за ценные рекомендации и за содействие в процессе выполнения работы.

Огромная благодарность д.х.н. Ж.В.Доброхотовой, д.х.н. Л.И.Очертяновой, д.х.н. В.В.Минину, к.х.н. Н.Н.Ефимову, к.х.н. Д.И.Кирдянкину, д.х.н. В.К.Иванову (ИОНХ РАН), к.х.н. А.С. Богомякову (МТЦ СО РАН), д.х.н. Б.Р.Шубу, к.х.н. А.К. Гатину, к.х.н. М.В. Гришину, д.х.н. Ю.В.Максимову, к.х.н. В.К.Имшенник (ИХФ РАН) и к.х.н. И.В. Василенко (ИФХ НАН) за проявленный интерес и помощь в проведении данного исследования.