УДК 678:66.08/.09; 621.7.07

Є. О. Пащенко, Д. О. Савченко, С. В. Скороход,
Р. М. Курганов, С. Ан. Клименко, Ю. Ю. Румянцева,
С. А. Кухаренко, О. М. Кайдаш
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна
**lab6_1@ukr.net*

Перспективні зв'язуючі комплексних сполук олігофеніленів з металами для створення композитів на основі гібридних структурованих полімерних систем з адаптивною поведінкою

Сучасне покоління інструментальних композиційних матеріалів з принципово новим механізмом контактної взаємодії з матеріалами, що обробляються, створено за рахунок використання зв'язуючих полімерів із вбудованими металоценовими фрагментами. Встановлено структуру гібридних олігомерів, отриманих за взаємодії олігофенілену і комплексних сполук ванадію, заліза та міді. Показано, що структура олігомеру складається з поєднаних органічних і неорганічних фрагментів. Неорганічні фрагменти містять іони і кластери металу, з'єднані ковалентними і координаційними зв'язками з органічними фрагментами. Органічні фрагменти мають металоценову структуру, з'єднану метиленовими містками з малоспряженими циклами бензольних кілець. Кластери та іони металів можуть бути розташовані як між площинами металоценів і малоспряженних циклів, так і між ланцюжками олігомеру, як їхнє продовження.

***Ключові слова**: олігомерні системи, гібридні олігомери, олігофеноляти ванадію, заліза, міді, кластерна форма металу, диметилсульфоксид, оптимізація процесу синтезу, температура олігомеризації.*

Загально прийняті підходи до формування структури абразивних композитів часто не вирішують важливі науково-технічні виклики, які стосуються, зокрема, процесів тонкого шліфування крихких матеріалів: скла, феритів, кераміки, монокристалічного кремнію та сапфіру, напівпровідників різних типів, магнітних матеріалів, п'єзо- та сегнетоелектриків. Для всіх згаданих категорій матеріалів стан обробленої поверхні є критично важливою характеристикою, бо її надмірна дефектність є основною причиною відбраковування високовартісних виробів. Для вирішення проблеми атермічних дефектів оброблених поверхонь з екстремально низькою шорсткістю необхідне створення алмазно-абразивних інструментальних композитів на нових зв'язуючих, здатних забезпечити значне зниження концентрації мікродефектів на поверхні оброблених виробів з крихких неметалевих матеріалів. Створення сучасних інструментальних композиційних матеріалів з принципово новим механізмом контактної взаємодії з матеріалами, що обробляються, можна очікувати від полімерів із вбудованими металоценовими фрагментами, які одержують отвердженням комплексних сполук олігофеніленів з металами [1, 2].

© Є. О. ПАЩЕНКО, Д. О. САВЧЕНКО, С. В. СКОРОХОД, Р. М. КУРГАНОВ, С. АН. КЛИМЕНКО, Ю. Ю. РУМЯНЦЕВА, С. А. КУХАРЕНКО, О. М. КАЙДАШ, 2023

Гібридні органо-неорганічні олігомерні системи є перспективними зв'язуючими як для отримання конструкційних і функціональних матеріалів з покращеними фізико-механічними, антифрикційними, оптичними властивостями, так і для теплостійких адгезивів, покриттів різного призначення, іонообмінних матеріалів, мембран. Особливі властивості таких матеріалів пов'язані з присутністю в їхній структурі наномасштабних неоднорідностей органічної і неорганічної природи. Водночас синтез гібридних продуктів можна здійснювати різними шляхами. Одержують смоли з певним молекулярно-масовим розподілом олігомерних молекул, які мають фрагменти органічних і неорганічних ланцюгів, або неорганічна складова, після проміжного утворення гібридних олігомерів, повністю чи частково виділяється в полімерній матриці у вигляді частинок металів нанодисперсного розміру або оксидів, хемсорбційно зв'язаних з полімерною сіткою. Необхідною умовою для отримання таких полімерів є створення олігомерних матеріалів.

Однак наразі нерозглянутими залишаються аспекти вивчення структури гібридного олігомеру і механізму його утворення. Значення першого полягає у визначенні придатності таких олігомерів для подальшого отримання полімерів, а також у встановленні механізму полімеризації. Другий аспект має фундаментальне значення для подальшого дослідження механізмів подібних реакцій.

Метою даного дослідження було встановлення структури органічної та неорганічної складової гібридних олігомерів, отриманих внаслідок взаємодії олігофенілену та солей ванадію, заліза і міді, та вивчення впливу добавки диметилсульфоксиду на її формування.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджено можливість одержання олігомерів на основі комплексів ванадію, заліза, міді, а саме, вивчено вплив основних технологічних факторів на молекулярну масу, доведена можливість гнучкого регулювання вмісту металів в синтезованих олігомерах шляхом узгодженої зміни температури, pH середовища і концентрації водного розчину металовміщуючої сполуки, а також вплив добавки диметилсульфоксиду (ДМСО) [3, 4]. На підставі цього визначено оптимальні умови одержання максимального виходу продукту реакції (табл. 1).

Таблиця 1. Оптимальні параметри для досягнення максимального виходу продукту реакції олігомеризації та отримання гібридних олігомерів на основі олігофеноляту і похідних ванадію, заліза, міді [4]

Олігомер	Параметри оптимізації				
	комплекс металу	концентрація розчину солі металу, г/л		температура реакції, *K*	добавка ДМСО, г/л
		оптимальна	діапазон		
Олігофенолят ванадію	[V(PhC)]	48	35–50	323–343	6–7
Олігофенолят заліза	[Fe(PhC)]	60	55–60	320–330	3–5
Олігофенолят міді	[Cu(PhC)]	33	27–34	309–315	2–2,5

Вибір металів пов'язаний з їхнім використанням в якості каталізаторів для отримання графена і графеноподібних матеріалів [5–7]. Водночас низькі енергії активації процесів гідрування-дегідрування [8, 9], що досягаються у разі їхнього використанні, дають можливість припустити, що їх введення як неор-

ганічних фрагментів до складу олігомерів приведе до конденсації і перетворення циклів олігофенілену в графеноподібні структури. Також вибір ряду металів пов'язаний з можливістю утворення ними моно- і поліядерних комплексів з органічними речовинами, в тому числі фрагментами ланцюгів полімерів, які виступають в ролі лігандів.

Було використано фталоціанінові (PhC) комплекси ванадію, заліза, міді і диметилсульфоксид виробництва компанії "Sigma-Aldrich" (США) та олігофенілен (з 9 мономерами в ланцюзі) виробництва "УкрОргСинтез" (Україна). Синтез гібридних олігомерів проводили наступним способом: комплекси металів розчиняли в дистильованій воді та доводили до концентрації 15 г/л; олігофенілени розчиняли в дистильованій воді, доводили до концентрації 100 г/л; отримані розчини нагрівали до температури 323 К (50 °С) для повного розчинення компонентів, після чого зливали разом в одну ємність. Отриману суміш прогрівали добу за тієї ж температури; протягом цього часу випадав осад – гібридний олігомер; осад відфільтровували від залишків вихідних сполук, що не вступили в реакцію, промивали дистильованою водою та висушували за кімнатної температури протягом двох діб.

Для визначення структури гібридного олігомеру, отриманого в результаті синтезу, було проведено дослідження з використанням інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії; спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР) для визначення структури органічних фрагментів олігомери; малокутового рентгенівського розсіювання; рентгенфотоелектронної спектроскопії для встановлення структури неорганічних фрагментів олігомерів.

ІЧ-спектри реєстрували Фур'є-спектрометром Nicolet iS10 ("Thermo Fisher Scientific Inc.", США) в області 400–4000 $см^{-1}$. Зразки матеріалу пресували в таблетки з оптично чистим бромистим калієм в співвідношенні 1:3.

КР спектри реєстрували за допомогою спектрометра "Renishaw RM 2000" за кімнатної температури, з використанням збуджуючого випромінювання 514 нм з режекторним фільтром різання ~ 100 $см^{-1}$, із захистом від температурних змін в зразку внаслідок збуджувальної дії лазерного випромінювання та за потужності падаючого променя від 4 до 0,04 мВ.

Для вивчення структури неорганічних фрагментів проведено рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФЕС) синтезованих сполук, що дає можливість визначити хімічний склад неорганічних фрагментів та імовірний механізм їх утворення. Якісний склад кластерів металу визначали на установці VG Scientific ESCALAB MKII HP ("VG Scientific Ltd.", Великобританія) з використанням магнієвого випромінювання. Результати було оброблено за допомогою програмного забезпечення XPS–AES (Ver.5.0), режим експлуатації гармати – 10 кВ та 20 мА, напруга електронного помножувача – 2,9 кВ. Було проведено по 20 досліджень (проходів) для кожного зразка.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для отримання найбільш повного уявлення про структуру органічних фрагментів гібридного олігомеру використовували ІЧ та КР спектроскопію. Результати інфрачервоної спектроскопії вихідного олігофенілену (тобто до реакції з комплексами металів) та двох олігофенолятів (без добавки та з добавкою ДМСО), отриманих за визначених авторами оптимальних умов (табл. 1), представлено на рис. 1. На спектрах видно посилення смуг, пов'язаних з коливаннями групи атомів С=С (1620 і 1508 $см^{-1}$) у бензольному кільці, а також екстремальну зміну інтенсивності смуг, пов'язаних з коливаннями групи $–CH_2–$ (1478 $см^{-1}$), яка за олігомеризації без ДМСО збільшується

(див. рис. 1, криві *2*), а у разі додавання цієї добавки, зменшується (див. рис. 1, криві *3*). Загалом результати інфрачервоної спектроскопії вказують на те, що в процесі олігомеризації відбувається зміщення або конденсація бензольних кілець, а також утворення метиленових містків, подібних до тих, які можуть утворюватися у разі використання органічних олігомерів, що містять у своїй структурі бензольні кільця, в яких водень заміщений на карбонільну групу. Можна припустити, що за дії ДМСО відбуваються також процеси, пов'язані з перебудовою структури органічних фрагментів, що приводять до збільшення кількості зв'язків C=C за рахунок розриву зв'язків $–CH_2–$.

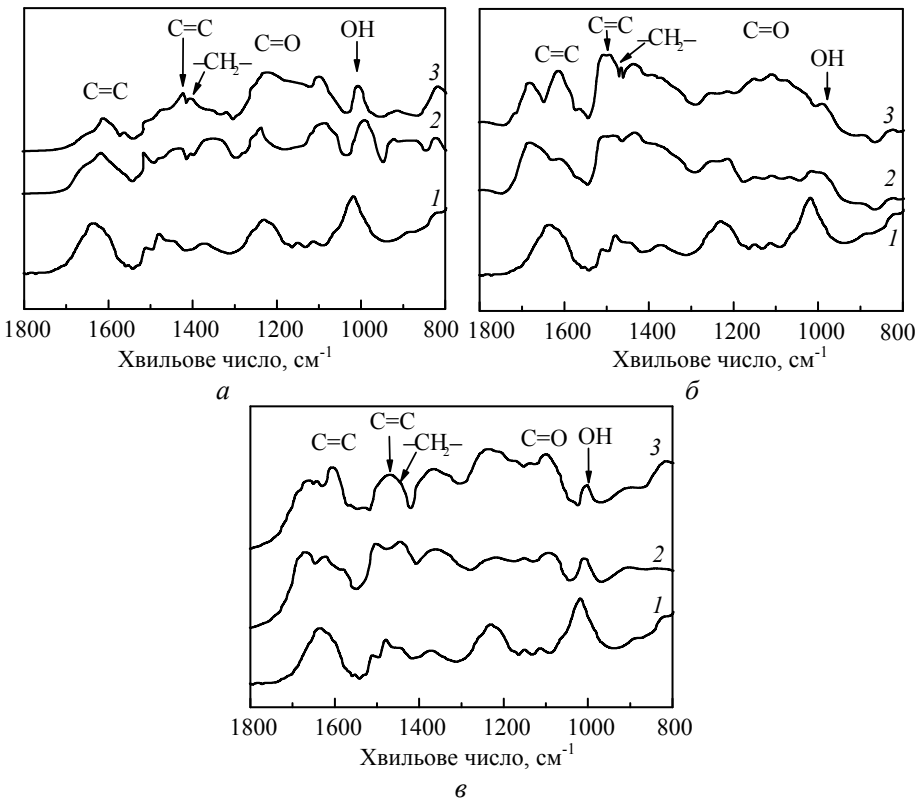

Рис. 1. Інфрачервоні спектри олігофенолятів ванадію (*а*), заліза (*б*), міді (*в*): вихідний олігофенілен (*1*), олігофеноляти, отримані: без добавки ДМСО (*2*), з добавкою ДМСО (*3*); відмічено смуги, пов'язані з коливаннями відповідних груп.

Щоб краще зрозуміти, якою ж насправді є структура гібридних олігомерів, додатково до даних ІЧ спектроскопії було використано КР спектроскопію (рис. 2). Результати показали, що за дії температури і тиску на спектрах поступово зникають смуги, пов'язані з деформаційними коливаннями групи C=C бензольного кільця (1105 $см^{-1}$), і посилюється інтенсивність зв'язків C–O (1624 $см^{-1}$). Такі зміни є характерними для утворення металоценових сполук [10].

За результатами досліджень можна припустити, що олігомер має структуру металоцену. Ключову роль в утворенні цієї структури в процесі олігомеризації мають активні іони металу.

Структура олігофеноляту складається з поєднаних між собою органічних і неорганічних фрагментів. Неорганічні фрагменти представлено іонами і кла-

стерами металу, з'єднаними ковалентними і координаційними зв'язками з органічними фрагментами.

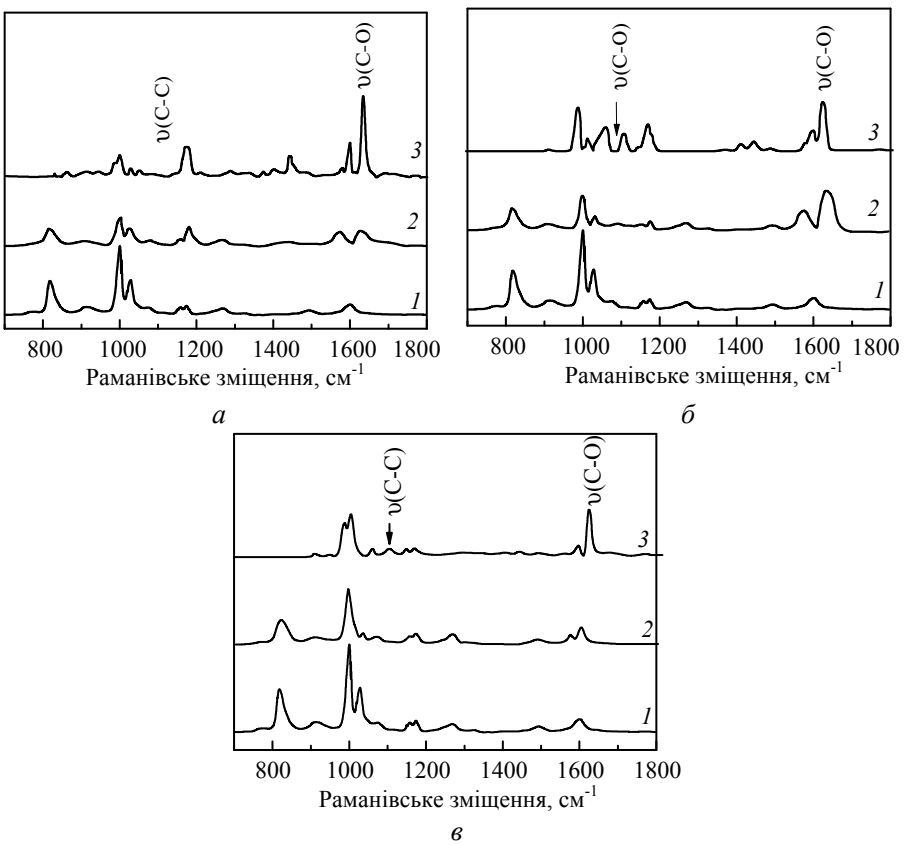

Рис. 2. Спектри комбінаційного розсіювання олігофенолятів ванадію (*а*), заліза (*б*), міді (*в*): вихідний олігофенілен (*1*), олігофеноляти, отримані без добавки ДМСО (*2*) і з добавкою ДМСО (*3*); відмічено піки, пов'язані з коливаннями відповідних груп.

Органічні фрагменти мають металоценову структуру, з'єднану метиленовими містками з малоспряженими циклами бензольних кілець. Кластери та іони металів можуть розташовуватися як між площинами металоценів і малоспряжених циклів, так і між ланцюжками олігомеру, як їхнє продовженням (подібно до структури сополімерів).

Дослідження неорганічних іонів в складі синтезованих гібридних олігомерів

За результатами РФЕС спектроскопії синтезованих сполук встановлено, що неорганічні фрагменти, які представлені кластерами та іонами, можуть вступати в реакцію з киснем та мати різні ступені окислення (рис. 3). Кластери металу складаються з оксидів різного ступеня окислення. Іони металів координують різну кількість лігандів (хоча прямого зв'язку між ступенем окислення і здатністю координувати навколо себе ліганди немає), або, швидше за все, утворюють безліч ковалентних та іонних зв'язків з функціональними групами олігофенілену.

За піками в спектрах ванадію ($2p_{1/2}$ і $2p_{3/2}$) ідентифіковано ряд оксидів стехіометричного і нестехіометричного складу, металевий ванадій і кисень (див.

рис. 3, *а*). Пік $2p_{1/2}$ відноситься до стехіометричних оксидів ванадію, в яких ванадій має ступінь окислення +3, +4, +5, а пік $2p_{3/2}$ вказує на присутність в полімері металевого ванадію і його нестехіометричних оксидів. Спектр олігофеноляту заліза (див. рис. 3, *б*) має піки $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$. Пік $2p_{1/2}$ відповідає нестехіометричним оксидам Fe_xO_y, а $2p_{3/2}$ – звичайним оксидам FeO и Fe_2O_3. Олігофенолят міді в своїх спектрах має пік $2p_{3/2}$, який вказує на те, що мідь знаходиться в олігомері в наступних станах: Cu, Cu_2O, CuO, CuO_x (див. рис. 3, *в*)

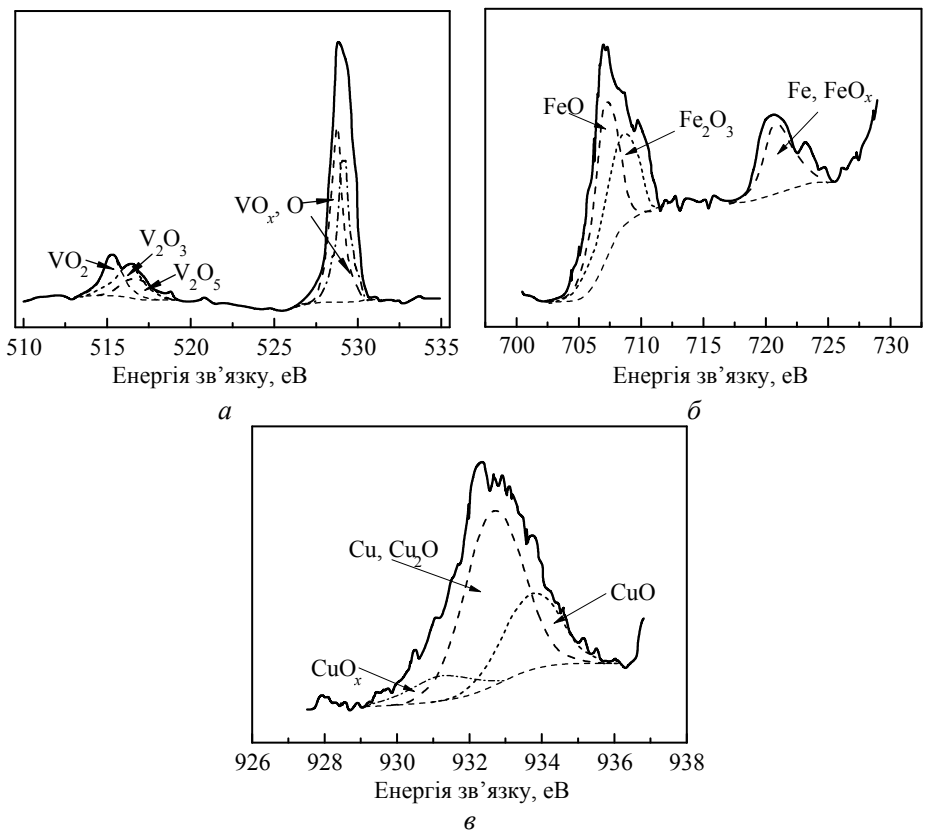

Рис. 3. РФЕС спектри олігофенолятів ванадію (*а*), заліза (*б*), міді (*в*), отримані за оптимальних умов з додаванням ДМСО; стрілками позначено піки присутніх в матеріалі оксидів металу.

Результати аналізу показують, що в процесі формування олігомеру відбувається утворення фаз, кожна з яких характеризується своїми розмірами. Існують сегреговані домени розміром до 40 нм, до складу яких входять металоценові структури, органічні фрагменти і спряжені циклічні структури на основі бензольних кілець, з малим їхнім вмістом (від 2 до 3 кілець), а також кластери металу розмірами від 1 до 30 нм. Тобто кластери металу розташовуються як окремо, так і входять в структуру металоценів (також як і комплексоутворюючі іони), і розміщуються між площинами бензольних кілець або між шарами малоспряжених циклів. Залежність розподілу кластерів металу за розмірами, утворених в гібридному олігомері без добавки або з добавками ДМСО ілюструє табл. 2. За використання оптимальної концентрації добавки ДМСО можна досягати найменшого діапазону розмірів кластерів металу в

олігомері. Використання неоптимальних концентрацій призводить до збільшення діапазону, що спостерігають і за відсутності добавки.

Таблиця 2. Діапазон розмірів кластерів металу, утворених в гібридному олігомері в залежності від умов синтезу

Метал, що входить до складу олігомеру	Діапазон розмірів кластерів металу, нм (концентрація ДМСО в реакційному розчині синтезу олігомеру, г/л)			
	без добавки ДМСО	нижча оптимальної	оптимальна	вища оптимальної
Ванадій	1–33 (0)	1–28 (4,0)	1–11 (6,5)	1–19 (9,0)
Залізо	1–27 (0)	1–25 (1,0)	1–9 (4,0)	1–13 (7,0)
Мідь	1–30 (0)	1–24 (0,5)	1–10 (2,3)	1–17 (4,0)

Таким чином, показано, що у разі введення диметилсульфоксиду в реакційний розчин синтезу олігомерів спостерігали зменшення діапазону розмірів кластерів металу в олігомері в 2–3 рази і досягали мінімального (1–10 нм) діапазону розмірів кластерів.

Встановлено закономірності, що зв'язують будову синтезованих гібридних олігомерів і вміст комплексоутворюючого елемента (металу) в іонній і кластерній формі зі значеннями енергії зв'язку елемента з киснем. Виявлені кореляції є основою для спрямованого формування будови олігомерів і композитів на їхній основі.

Одержані результати дозволили запропонувати механізм реакції утворення гібридних олігомерів на основі олігофенілену та комплексних сполук металів (рис. 4) [11]. Встановлено, що реакція олігомеризації відбувається за рахунок іонного обміну між гідроксильними групами олігофенілену і іонами металу. У разі підвищення температури змінюється конфігурація олігомерних ланцюжків, зростає рухливість окремих сегментів, відбувається зростання активності функціональних груп. У розчинах комплексів металу рухливість іонів металу зростає. Це, загалом, сприяє обміну між іонами металу і олігофеніленом, внаслідок цього зі зростанням температури загальний вихід продукту збільшується. Іони і кластери металів здатні до утворення комплексів з олігофеніленами, які можуть поступово згортатися в металоценові структури або в структури, що складаються зі спряжених (пов'язаних) циклів.

Структурна нежорсткість металоценових фрагментів створює дієві канали розсіювання надлишкової енергії збуджених контактних осередків, спрямовуючи її не на утворення дефектів оброблених поверхонь, а на зворотні молекулярні переходи.

Вплив диметилсульфоксиду на утворення гібридних олігомерів полягає в тому, що його молекули вступають у взаємодію з ланцюжками олігомеру та за рахунок зміни кута між бензольними кільцями олігофеніленів забезпечують підвищення рухливості і реакційної здатності груп.

Різниця між металами може бути пов'язана з енергією утворення з них комплексів (див. рис. 4, сполуки *3*, *4*). Комплексні сполуки ванадію, заліза і міді, подібні олігофеніленам, можна розмістити в ряд відповідно до енергії утворення цих сполук: комплекси заліза < комплекси ванадію < комплекси міді [12–14]. Їхнє розташування збігається з кількістю металу, що увійшов до складу олігомерів, тобто чим менша енергія, що витрачається на утворення комплексів, тим вища кількість функціональних одиниць (функціональних

груп органічних фрагментів і катіонів металу), які прореагували з утворенням комплексів.

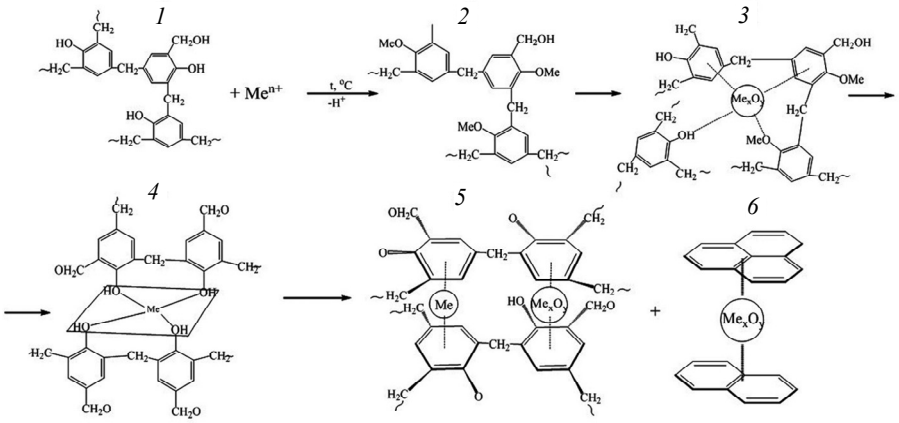

Рис. 4. Механізм утворення гібридних олігомерів: *1* – олігофенілен та комплексна сполука металу; *2* – утворений алкоголят олігофенілену; *3*, *4* – кластери, що утворюють комплекси з олігофеніленами; *5* – структури, подібні до металоценових; *6* – структури зі спряжених циклів [11].

Це також підтверджують ІЧ спектри, на яких можна бачити, як відрізняється для металів зменшення інтенсивності смуг, пов'язаної з коливаннями ОН груп (1010 $см^{-1}$) олігомеру (див. рис. 1, криві *2*). За швидкістю її зменшення метали можна розташувати в такому ряду: залізо > ванадій > мідь. За дії диметилсульфоксиду відбувається подальше зменшення її інтенсивності, яке вказує на збільшення кількості металу, що увійшов до складу олігомеру (рис. 5), водночас зв'язок між зменшенням інтенсивності і природою металу має такий самий вигляд, як і в попередньому випадку, що також вказує на вплив енергії комплексоутворення на вихід основного продукту.

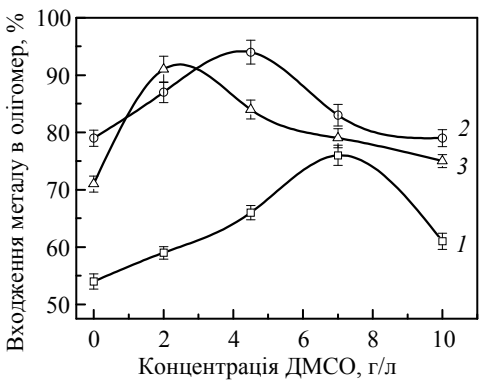

Рис. 5. Залежність відносної кількості металу, який вступив в реакцію, від початкової концентрації ДМСО з утворенням олігофенолятів ванадію (*1*), заліза (*2*), міді (*3*) [4].

Було показано, що підвищення кількості металу, який вступив у реакцію з олігофеніленом з утворенням гібридного олігомеру приводить до збільшення виходу основного продукту, підвищення механічних властивостей полімерів, отриманих на основі олігомерів з даною структурою, та внаслідок цього до зростання зносостійкості інструментальних композиційних матеріалів.

ВИСНОВКИ

На підставі даних спектроскопії комбінаційного розсіювання, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та рентгенофазового аналізу встановлено, що структура олігомеру складається з поєднаних органічних і неорганічних фрагментів.

Добавка диметилсульфоксиду підвищує вихід основного продукту реакції за рахунок зміни конформаційних особливостей олігофеніленів в процесі синтезу.

Неорганічні фрагменти містять іони і кластери металу, з'єднані ковалентними і координаційними зв'язками з органічними фрагментами. Органічні фрагменти мають металоценову структуру, з'єднану метиленовими містками з малоспряженими циклами бензольних кілець. Кластери та іони металів можуть розташовуватися як між площинами металоценів і малоспряжених циклів, так і між ланцюжками олігомеру, як їхнє продовження.

Структурна нежорсткість металоценових фрагментів в полімерах, які можуть бути отримані на основі синтезованих речовин, створює дієві канали розсіювання надлишкової енергії збуджених контактних осередків і спрямовує її не на утворення дефектів оброблених поверхонь, а на зворотні молекулярні переходи.

Отримані олігомери перспективні як зв'язуючі для композитів з надтвердих матеріалів, що мають підвищенні механічні властивості та забезпечують зростання зносостійкості інструментальних композиційних матеріалів.

ДЖЕРЕЛА ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за фінансової підтримки Національної академії наук України в рамках виконання проєкту "Розробка та дослідження нових композитів на основі кубічного нітриду бору для оснащення різальних інструментів, які застосовуються в умовах ударних навантажень"(договір № 11/01-2022(4)) (проєкт-переможець конкурсу проєктів науково-дослідних робіт молодих учених НАН України)

E. O. Pashchenko, D. O. Savchenko, S. V. Skorkhod,
R. M. Kurganov, S. An. Klimenko, Yu. Yu. Rumiantseva,
S. A. Kukharenko, O. M. Kaidash
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Perspective binders of complex oligophenylenes compounds with metals for the development of composites on the basis of hybrid structured polymer systems with adaptive behaviour

The modern generation of instrumental composite materials with a fundamentally new mechanism of contact interaction with processed materials was created through the use of polymers with embedded metallocene fragments as binders. The structure of hybrid oligomers obtained by the interaction of oligophenylene and complex compounds of vanadium, iron and copper has been established. It is shown that the structure of the oligomer consists of a combination of organic and inorganic fragments. Inorganic fragments contain metal ions and clusters connected by covalent and coordination bonds with organic fragments. Organic fragments have a metallocene structure connected by methylene bridges to weakly conjugated benzene rings. Clusters and metal ions can be located both between metal planes and weakly conjugated cycles, and between oligomer chains, being their continuation.

Keywords: *oligomeric systems, hybrid oligomers, metalloligomers, oligophenolates of vanadium, iron and copper, cluster form of metal, dimethyl sulfoxide, optimization of the synthesis process, oligomerization temperature.*

1. Pietschnig R. Polymers with pendant ferrocenes. *Chem. Soc. Rev*. 2016. Vol. 45, is. 19. P. 5216–5231.
2. Borchers P.S., Strumpf M., Friebe C., Nischang I., Hager M.D., Elbert J., Schubert U.S. Aqueous redox flow battery suitable for high temperature applications based on a tailor-made ferrocene copolymer. *Adv. Energy Mater*. 2020. Vol. 10, is. 41, art. 2001825.
3. Пащенко Є.О., Савченко Д.О., Кухаренко С.А., Бурячек О.В., Рум'янцева Ю.Ю., Бичихін В.М., Щур Н.А., Шатохін В.В., Довгань А.Г. Особливості синтезу гібридних олігомерів в присутності похідних перехідних металів з різною енергією зв'язку з киснем. *Інструментальне матеріалознавство*: *Зб. наук. праць.* 2020. Вип. 23. С. 349–356.
4. Пащенко Є.О., Савченко Д.О., Кухаренко С.А., Бурячек О.В., Рум'янцева Ю.Ю., Скороход С.В., Кошкін О.М., Лєщук І.В., Лажевська О.В. Оптимізація виходу металоолігомеру в залежності від умов синтезу. *Інструментальне матеріалознавство*: *Зб. наук. праць*. 2020. Вип. 23. С. 356–362.
5. Shabestari M.E., Martín O., Díaz-García D., Gómez-Ruiz S., Gonzalez V.J., Baselga J. Facile and rapid decoration of graphene oxide with copper double salt, oxides and metallic copper as catalysts in oxidation and coupling reactions. *Carbon*. 2020. Vol. 161, is. 2. P. 7–16.
6. Qin H., Liang S., Chen L., Li Y., Luo Z., Chen S. Recent advances in vanadium-based nanomaterials and their composites for supercapacitors. *Sustainable Energy Fuels*. 2020. Vol. 4. P. 4902–4933.
7. Romero A., Lavin-Lopez M.P., Sánchez-Silva L., Valverde J.L., Patón-Carrero A. Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. *Mater. Chem. Phys*. 2018. Vol. 203. P. 284–292.
8. Hou C., Yinwu L., Ke Z. Transition metal center effect on the mechanism of homogenous hydrogenation and dehydrogenation. *Inorganica Chim. Acta*. 2020. Vol. 511, art. 119808.
9. Liu Y., Yue X., Luo C., Zhang L., Lei M. Mechanisms of ketone/imine hydro-genation catalyzed by transition-metal complexes. *Energy Environ. Mater*. 2019. Vol. 2, is. 4. P. 292–312.
10. Pomogailo A.D., Savost'yanov V.S. Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers. (1st ed.). CRC Press, 1994. 176 p.
11. Savchenko D.O., Pashchenko E.O, Kaidash O.M., Kukharenko C.A., Buriachek O.V., Rumiantseva Yu.Yu., Skorokhod S.V., Romanenko Ya.M. Mechanism of synthesis and structure formation of hybrid oligomers based on complex oligophenylene compounds with metals. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42. no. 6. P. 443–445.
12. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: Синтез, структура, свойства. Москва: Наука, 1979. 248 с.
13. Кревелен Д.В., Ходжеванов Ф.Ф. Свойства и химическое строение полимеров. Москва: Химия, 1976. 346 с.
14. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. Москва: Химия, 1991. 259 с.

Надійшла до редакції 14.04.22
Після доопрацювання 15.07.22
Прийнята до опублікування 21.07.22