

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БЕНЗОАТОВ И АМИНОБЕНЗОАТОВ Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II)

Д.С. Толстогузов, Д.А. Жеребцов[✉], К.Н. Белов, Г.П. Вяткин
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] zherebtsov_da@yahoo.com

Аннотация. В статье рассматриваются основные способы получения углеродных композитных наноматериалов и выделяется метод термоллиза как один из основных методов. Для понимания сущности процессов термического разложения как метода синтеза углеродных наноматериалов был рассмотрен термоллиз ароматических карбоксилатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II). В статье подробно рассматривается методика синтеза этих карбоксилатов металлов в простых условиях. Процесс термического разложения производился в двух средах (воздушная как окислительная и аргоновая как нейтральная) для сравнения получаемых продуктов. Для подробного изучения процессов разложения карбоксилатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) использовались методы термического анализа (ТГ и ДСК) на синхронном термоанализаторе Netzsch 449 Jupiter. Для изучения морфологии и состава продуктов применялись методы рентгенофазового анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного микроанализа. Использовались приборы: рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV и сканирующий электронный микроскоп с приставкой элементного микроанализа Jeol JSM-7001F. Также были предложены механизмы процессов, протекающих при термическом разложении ароматических карбоксилатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II). Для более точного определения состава продуктов синтеза карбоксилатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) и более точного описания процессов термического разложения этих солей также были подвергнуты термическому разложению и соответствующие ароматические карбоновые кислоты. В приложении к статье представлены термограммы ароматических карбоксилатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II).

Ключевые слова: аминокбензоаты, переходные металлы, термический анализ, карбонизация, продукты термоллиза

Для цитирования: Термическое разложение бензоатов и аминокбензоатов Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) / Д.С. Толстогузов, Д.А. Жеребцов, К.Н. Белов, Г.П. Вяткин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 183–194. DOI: 10.14529/chem240221

Original article
DOI: 10.14529/chem240221

THERMAL DECOMPOSITION OF Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) BENZOATES AND AMINOBENZOATES

D.S. Tolstoguzov, D.A. Zherebtsov[✉], K.N. Belov, G.P. Vyatkin
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] zherebtsov_da@yahoo.com

Abstract. The article discusses the main methods for obtaining carbon composite nanomaterials and highlights the thermolysis method as one of them. To understand the essence of thermal decomposition processes as a synthesis method for carbon nanomaterials, thermolysis of aromatic carboxylates of such elements as manganese(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) was considered. The article thoroughly discusses the synthesis procedure for these metal carboxylates under simple conditions. The thermal decomposition process was carried out in two environments (air as oxidizing one and argon as neutral one) to compare the products obtained. For a detailed study of the decomposition processes of

manganese(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) carboxylates, thermal analysis methods (TG and DSC) were used on a Netzsch 449 Jupiter synchronous thermal analyzer. To study the morphology and composition of the products, the methods of X-ray phase analysis, optical and scanning electron microscopy, and X-ray fluorescence microanalysis were used. The devices used were a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer and a scanning electron microscope with a Jeol JSM-7001F. The mechanisms of thermal decomposition of manganese(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) carboxylates were suggested. For a more accurate determination of the composition of the synthesis products of manganese(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) carboxylates and for a more accurate description of the processes of thermal decomposition of these salts, the corresponding aromatic carboxylic acids were also thermally decomposed. The appendix to the article presents thermograms of manganese(II), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) aromatic carboxylates.

Keywords: aminobenzoates, transition metals, thermal analysis, carbonization, thermolysis products

For citation: Tolstoguzov D.S., Zhrebtsov D.A., Belov K.N., Vyatkin G.P. Thermal decomposition of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) benzoates and aminobenzoates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):183–194. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240221

Введение

Термическое разложение карбоксилатов металлов является одним из основных методов получения углеродных композитных материалов [1–3]. В результате термического разложения ароматических карбоксилатов металлов образуется углеродная матрица, в которую включены наночастицы оксидов металлов либо металлов. В работах [4, 5] описываются процессы разложения соединений Mn(II) с образованием оксидов. Так, при нагреве до 460 °C и двухчасовой выдержке образуется MnO [4], при нагреве до 600 °C образуется смесь оксидов Mn₂O₃, Mn₃O₄ [5]. В работах [6–8] описывается подробный процесс термоллиза карбоксилатов Co, Ni, Cu. Показано, что при разложении карбоксилатов Co образуется углеродная полимерная матрица из карбоксилатного аниона и выделяется элементный Co, то же происходит и с карбоксилатами Ni. Процессы разложения производили при температурах до 400 °C. Также показано, что при нагревании до 500 °C выделившийся Co взаимодействует с CO₂ с образованием CoO. В работе [8] при разложении карбоксилатов Ni образуется смесь металлосодержащих продуктов: Ni и NiO. Авторы [9–13] изучали процессы термического разложения ацетатов, оксалатов, малонатов, сукцинатов, малеатов и фумаратов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II). При этом, в основном, образовывались оксиды MnO, CoO, NiO, Cu₂O. Нагрев производился до температур 400–500 °C. Побочными продуктами являлись CO и CO₂. В некоторых случаях образовывались Mn₃O₄, Co, Ni, Cu, Cu₂O·CuO [10, 13]. В указанных работах термическое разложение производилось со скоростью 10 °C/ мин. Работы [14–19] описывают процессы термического анализа карбоксилатов Mn, Co, Ni, Cu до оксидов металлов. Однако в работах [15, 18] также указывается возможность восстановления до металлического состояния. Авторами [20–28] были изучены и описаны процессы термоллиза разных карбоксилатов разных металлов (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Cd) до оксидов металлов. Были установлены температуры получения оксидов металлов. Основной интервал температур получения оксидов металлов (Cr₂O₃, NiO, Fe₂O₃, CoO, Co₃O₄, CuO, ZnO, CdO) соответствует 500–800 °C. В нашей работе проведено исследование термического разложения продуктов при нагревании до 900 °C в двух атмосферах: воздух и Ar.

Экспериментальная часть

Для проведения работы были синтезированы карбоксилаты (бензоаты, антранилаты, *n*-аминобензоаты, *m*-аминобензоаты) марганца (II), кобальта и меди (II) по методике [29]. Для синтеза использовались химически чистые MnCl₂·4H₂O, CoCl₂·6H₂O, CuCl₂·2H₂O, бензоат Na, антраниловая, *m*-аминобензойная и *n*-аминобензойная кислоты, NaOH. В качестве растворителей использовались вода и 1,4-диоксан. Соли переходных металлов и NaOH растворяли в воде, а кислоты растворяли в 1,4-диоксане при нагревании до 80 °C. Растворы NaOH и кислоты смешивали в стехиометрическом соотношении для получения однозамещенного карбоксилата натрия. Бензоат натрия растворяли в 1,4-диоксане при нагревании до 80 °C. Выход продукта реакций составлял 60–80 %. Реакции протекали мгновенно, растворы карбоксилатов марганца (II)

приобрели слабоокрашенный коричневый цвет, растворы карбоксилатов кобальта (II) окрашивались в красный цвет. В течение нескольких суток происходило испарение растворителя при комнатной температуре. Затем полученные продукты перекристаллизовывали из горячего 1,4-диоксана для очистки от NaCl.

Полученные карбоксилаты были исследованы на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449F1 Jupiter. Предварительно была произведена оценка чистоты полученных соединений методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре Oxford INCA X-max 80, а также методом рентгенофазового анализа на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV. Термическое исследование проводилось в корундовом тигле при нагревании образцов массой от 15 до 20 мг в интервале температур от 30 до 900 °C в двух вариантах атмосферы в печи термоанализатора: воздух и Ar. Скорость нагрева везде составляла 10 К/мин. После термолитиза солей фазовый состав продуктов их разложения изучался методом рентгенофазового анализа, морфология металлооксидных фаз – методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Jeol JSM-7001F, а их состав – на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре Oxford INCA X-max 80.

Результаты и обсуждение

Анализ химического состава карбоксилатов металлов выявил в них незначительную примесь NaCl, которая не превышала 1 масс. %. В основном тексте представлены две термограммы. Состав продуктов термолитиза и их морфология также представлены в основном тексте статьи.

Термический анализ карбоксилатов металлов (II) подробно рассмотрен на термограммах разложения бензоата Co (II) для двух атмосфер (рис. 1 и 2).

Подробный анализ термического разложения бензоата кобальта (II) в интервале температур от 25 до 900 °C в атмосферах аргона и воздуха.

Процессы разложения соли протекают в четыре ступени в атмосфере воздуха и в пять ступеней в атмосфере Ar. В процессе термического разложения в случаях (Ar) и (воздух) в интервале температур от 60 до 130 °C происходит потеря массы образца величиной 12,77 % (Ar) и 12,87 % (воздух) (по кривой ТГ) при испарении бензойной кислоты. Испарение является эндотермическим процессом, величина которого составляет –345,3 Дж/г (Ar) и –353,1 Дж/г (воздух) (по кривой ДСК).

На второй ступени наблюдается потеря массы образца величиной 3,29 % (Ar) и 3,20 % (воздух) от исходной массы при температурах 130–170 °C (Ar) и 130–165 °C (воздух). На третьей ступени в интервале температур 170–465 °C (Ar) и 165–465 °C (воздух) происходит плавление с разложением образца соли. При этом наблюдается наличие двух эндотермических пиков для обеих атмосфер. На четвертой ступени наблюдается потеря массы образца величиной 9,54 % (Ar) и 9,98 % (воздух) от исходной массы при температурах 465–690 °C (Ar) и 465–900 °C (воздух). На пятой ступени наблюдается привес массы образца для случая (Ar). Он составляет 1,81 % при 690–900 °C. К этому моменту окисление образца заканчивается, поэтому продуктом является Co_3O_4 .

Общая потеря массы образца составляет 78,78 % (Ar) и 79,01 % (воздух) от исходной массы образца. Можно заключить, что протекающие процессы очень схожи, поэтому схожими будут и продукты термического распада.

Основными твердыми продуктами термического распада этой соли являются Co (100 %) для случая (Ar) и Co_3O_4 (100 %) для случая (воздух), согласно результатам рентгенофазового анализа. Свободного кристаллического углерода не обнаружено, поэтому можно сделать вывод, что углеродный остаток от карбоксилатного аниона перешел в аморфный углерод твердого продукта термолитиза. Дифрактограмма твердых продуктов термолитиза бензоата Co (II) представлена на рис. 3 и 4.

Методом сканирующей электронной микроскопии был проведен анализ продуктов термолитиза бензоата кобальта (II).

Как видно по изображениям, продукты термолитиза имеют сферическую форму (рис. 5 и 6). В случае (Ar) это сросшиеся друг с другом сферы размером 0,3–0,6 мкм, в случае (воздуха) это сферы размером 0,2–0,6 мкм.

Как видно из рис. 3, часть сфер находится на поверхности аморфного углерода. Также наблюдается равномерное распределение сферических частиц по поверхности аморфного углерода, однако большее их количество находится в структуре аморфного углерода.

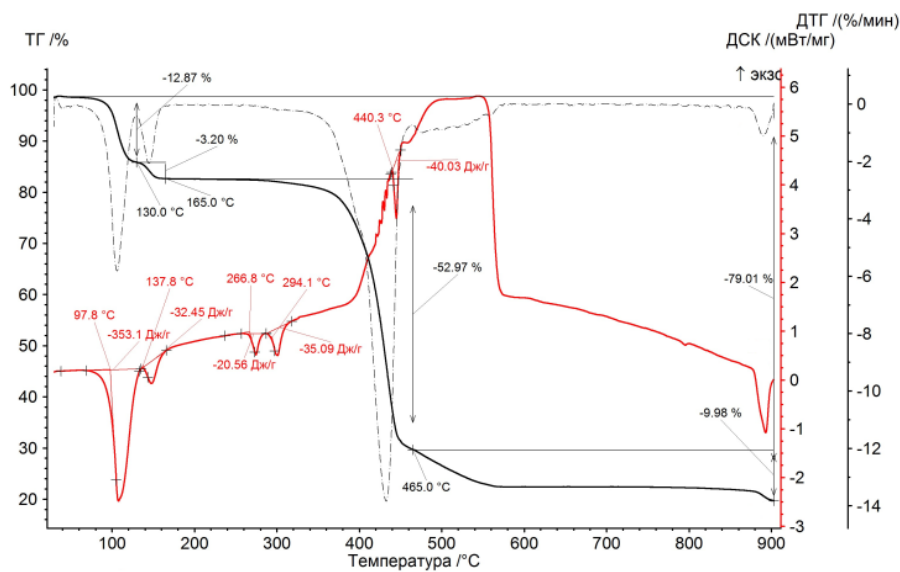


Рис. 1. Кривые ТГ-ДСК термического распада бензоата Со (II) при нагревании образца в атмосфере воздуха

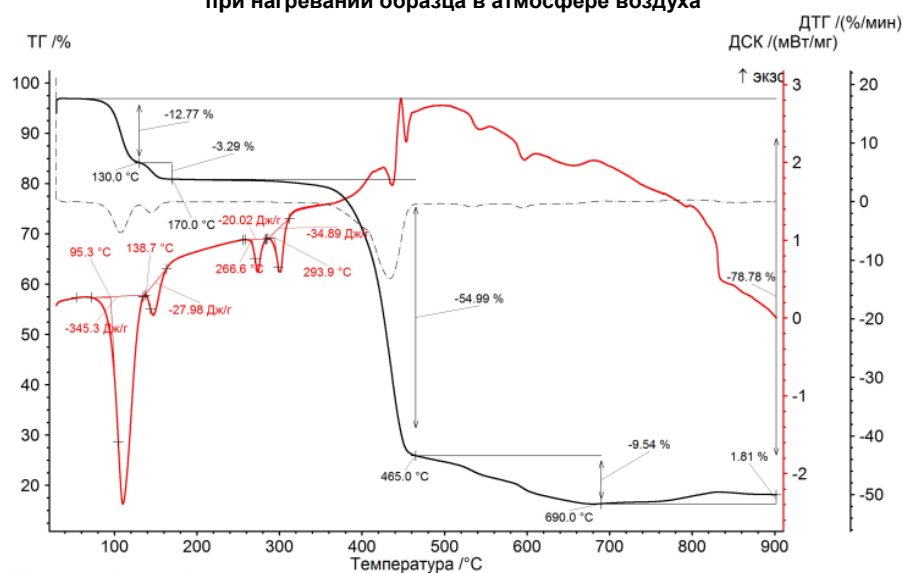


Рис. 2. Кривые ТГ-ДСК термического распада бензоата Со (II) при нагревании образца в атмосфере аргона

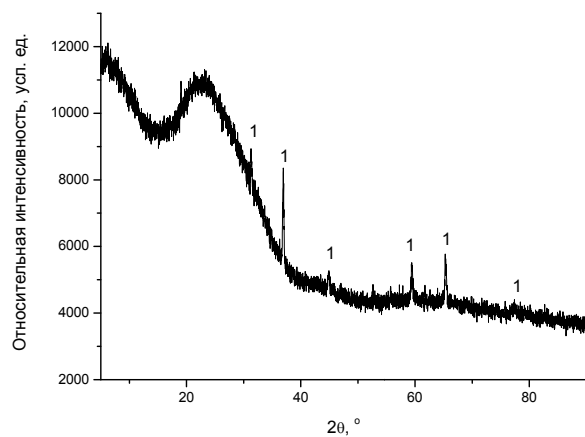


Рис. 3. Дифрактограммы твёрдых продуктов термического распада бензоата Со (II) при 900 °C в атмосфере воздуха. 1 – Co_3O_4

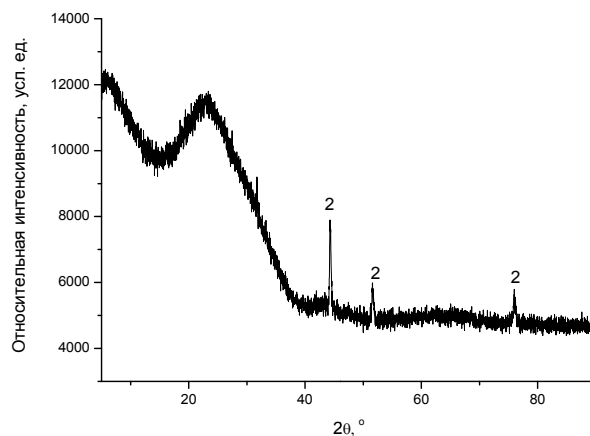


Рис. 4. Дифрактограммы твёрдых продуктов термического распада бензоата Со (II) при 900 °C в атмосфере аргона. 2 – Co

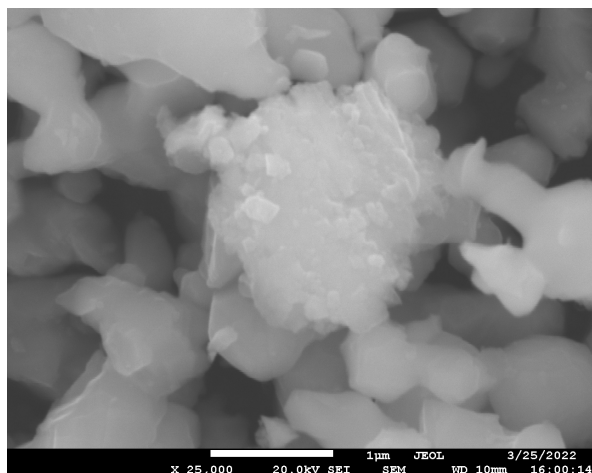


Рис. 5. Морфология продуктов термоллиза бензоата кобальта (II) после разложения при 900 °С в атмосфере воздуха

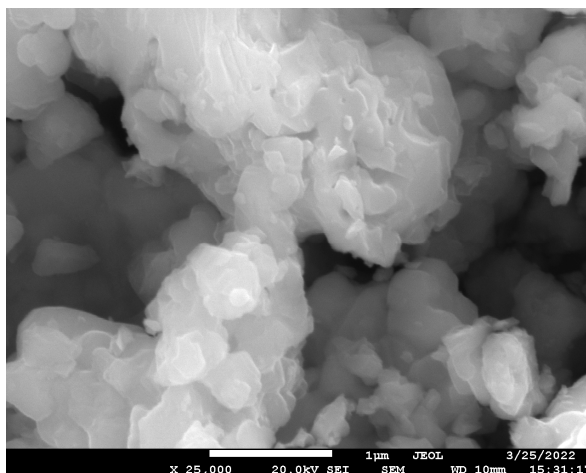


Рис. 6. Морфология продуктов термоллиза бензоата кобальта (II) после разложения при 900 °С в атмосфере аргона

В табл. 1 показаны основные особенности термического разложения солей на воздухе.

Таблица 1

Описание термического разложения карбоксилатов металлов в атмосфере воздуха

Соль	Общая потеря массы, % / количество ступеней; теплоты процессов	Температурные интервалы разложения (потеря массы на каждой ступени)	Характеристика продуктов термоллиза
1	2	3	4
антранилат Mn (II)	73,97 / 4; Эндотермический процесс разложения карбоксилата Mn до карбоната Mn: –219,4 Дж/г. Экзотермический процесс горения продукта при температурах 300–720 °С	100–215 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–11,22 %), 215–395 °С: разложение карбоксилата до карбоната (–31,11 %), 395–725 °С: разложение карбоната до MnO (–30,65 %), 725–900 °С: образование стеклоуглерода, окисление MnO до Mn ₃ O ₄ (–0,97 %)	95 % Mn ₃ O ₄ , ОКР: 9,65 нм. Размер частиц: 0,4–5 мкм
л-амино-бензоат Mn (II)	80,19 / 5; Экзотермический процесс горения продукта при температурах 440–580 °С	40–270 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–8,01 %), 270–370 °С: образование и выделение азотсодержащих продуктов (–5,33 %), 370–465 °С: разложение карбоксилата до карбоната (–24,67 %), 465–580 °С: разложение карбоната Mn до MnO (–37,46 %), 580–900 °С: образование и стабилизация стеклоуглерода, окисление MnO до Mn ₃ O ₄ (–4,72 %)	97 % Mn ₃ O ₄ , ОКР: 19,07 нм. Размер частиц: 0,3–0,6 мкм
л-амино-бензоат Mn (II)	74,01 % / 5; Эндотермический процесс при 160 °С: –38,67 Дж/г. Эндотермический процесс при 615,2 °С: –20,52 Дж/г. Экзотермический процесс горения при температурах 320–600 °С	40–121 °С: потеря адсорбированной воды (–9,42 %), 121–180 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–6,61 %), 180–370 °С: разложение карбоксилата до карбоната (–22,07 %), 370–630 °С: разложение карбоната Mn и формирование Mn ₃ O ₄ и MnO ₂ (–26,08 %), 630–900 °С: формирование и стабилизация стеклоуглерода (–8,96 %)	87 % Mn ₃ O ₄ , ОКР: 45,2 нм. 8 % MnO ₂ ОКР: 5,9 нм. Размер частиц: 0,06–2 мкм

1	2	3	4
бензоат Co (II)	79,01 % / 4; Эндотермический процесс испарения кислоты при 97,8 °С: –353,1 Дж/г и 137,8 °С: –32,45 Дж/г. Последовательный эндотермический процесс при 266,8 °С (–20,56 Дж/г) и 294,1 °С (–35,09 Дж/г). Эндотермический процесс при 440,3 °С: –40,03 Дж/г. Экзотермический процесс горения пробы при 380–560 °С	60–130 °С: (–12,87 %), 130–165 °С: (–3,20 %), Оба процесса отображают испарение непрореагировавшей кислоты, 165–465 °С: разложение карбоксилата и формирование Co_3O_4 (–52,97 %), 465–900 °С: формирование стеклоглерида (–9,98 %)	98 % Co_3O_4 , ОКР: 42,37 нм. Размер частиц: 400–600 нм
антранилат Co (II)	73,65 % / 3; Экзотермический процесс горения пробы при 280–610 °С. Эндотермический процесс при 372,1 °С: –504,2 Дж/г Экзотермический процесс при 593,5 °С: 571,3 Дж/г	60–465 °С: испарение непрореагировавшей кислоты и разложение карбоксилата до карбоната (–49,65 %), 465–595 °С: разложение карбоната до оксида (–24,74 %), 595–900 °С: частичное восстановление оксида Co до элементного Co (+0,74 %)	88 % Co_3O_4 , ОКР: 21,1 нм, 3 % Co, ОКР: 90,8 нм, 10 % графита, ОКР: 1,629 нм. Размер частиц: 40–60 нм
<i>n</i> -амино-бензоат Co (II)	79,87 % / 6; Эндотермический процесс при 139 °С: –395,5 Дж/г. Эндотермический процесс при 295,8 °С: –115,9 Дж/г. Экзотермический процесс горения пробы при 360–660 °С	60–180 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–9,81 %), 180–270 °С: разложение карбоксилата с выделением аммиака (–2,77 %), 270–375 °С: дальнейшее разложение карбоксилата до карбоната (–17,55 %), 375–520 °С: разложение карбоната (–34,18 %), 520–625 °С: образование CoO (–17,03 %), 625–900 °С: окисление CoO до Co_3O_4 (+1,47 %)	98 % Co_3O_4 , ОКР: 3,31 нм. Размер частиц: 10–400 нм
бензоат Ni (II)	79,81 % / 5; Эндотермический процесс при 105 °С –376,8 Дж/г. Эндотермический процесс при 394,4 °С: –245,8 Дж/г. Экзотермический процесс горения пробы при 420–520 °С	60–150 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–12,77 %), 150–230 °С: (–10,7 %), 230–315 °С: (–3,39 %), 315–470 °С: (–53,47 %), Процессы разложение аниона и образование NiO, 470–900 °С: формирование стеклоглерида остатка	100 % NiO, ОКР: 49,8 нм. Размер частиц: 40–100 нм
<i>n</i> -амино-бензоат Ni (II)	81,5 % / 4; Эндотермический процесс при 101 °С. Экзотермический процесс при 280–620 °С	60–185 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–16,35 %), 185–420 °С: –33,52 %, 420–595 °С: –32,93 %, Процессы разложения карбоксилатного иона и образование NiO. 595–900 °С: формирование стеклоглерида остатка (+ 1,3 %)	100 % NiO, ОКР: 50 нм. Размер частиц: 150–400 нм
<i>n</i> -амино-бензоат Cu (II)	77,73 % / 6; Экзотермический процесс горения пробы при 260–620 °С	60–180 °С: испарение непрореагировавшей кислоты (–3,95 %), 180–235 °С: разложение карбоксилата с выделением аммиака (–5,13 %), 235–325 °С: разложение карбоксилата до карбоната (–33,5 %), 325–600 °С: разложение карбоната (–31,86 %), 600–700 °С: (+2,0 %), 700–900 °С: (–5,28 %). Оба процесса характеризуются образованием продукта термолитиза: CuO	100 % CuO, ОКР: 78,7 нм. Размер частиц: 2–10 мкм

В табл. 2 показаны основные особенности термического разложения солей в аргоне.

Таблица 2

Описание термического разложения карбоксилатов металлов в атмосфере аргона

Соль	Общая потеря массы, % / количество ступеней; теплоты процессов	Температурные интервалы разложения	Характеристика продуктов термолиза
1	2	3	4
антранилат Mn (II)	66,14 / 3; Эндотермический процесс при 351,4 °C	100–205 °C: испарение непрореагировавшей кислоты (–12,20 %), 205–390 °C: разложение карбоксилата до карбоната (–33,80 %), 390–900 °C: разложение карбоната до MnO (–20,10 %)	90 % MnO, ОКР: 33,76 нм. Размер частиц: 0,4–3 мкм
м-амино- бензоат Mn (II)	59,1 / 4; Эндотермический процесс при 329,7 °C: –194,9 Дж/г	100–280 °C: испарение непрореагировавшей кислоты (9,39 %), 280–370 °C: образование и выделение азотсодержащих продуктов (3,59 %), 370–560 °C: разложение карбоната до MnO (33,12 %), 560–900 °C: образование и термическое разложение стеклоуглерода (13,01 %)	97 % MnO, ОКР: 21,35 нм. Размер частиц: 0,03–0,6 мкм
п-амино- бензоат Mn (II)	54,05 % / 5; Эндотермический процесс при 160 °C: –37,54 Дж/г. Эндотермический процесс при 394,6 °C: –16,75 Дж/г. Эндотермический процесс при 614,8 °C: –8,64 Дж/г	60–130 °C: потеря адсорбированной воды (4,89 %), 130–180 °C: испарение непрореагировавшей кислоты (6 %), 180–268 °C: образование и выделение азотсодержащих продуктов (8,2 %) 268–449 °C: разложение карбоксилата до карбоната (24,94 %), 449–900 °C: образование окислов марганца и формирование стеклоуглерода (9,86 %)	42 % Mn ₃ O ₄ , 50 % MnO ОКР: 16 нм. Размер частиц: 0,06–0,25 мкм
бензоат Co (II)	78,78 % / 5; Эндотермический процесс испарения кислоты при 95,3 °C: –345,3 Дж/г и 138,7 °C: – 27,98 Дж/г. Последовательный эндотер- мический процесс при 266,6 °C (–20,02 Дж/г) и 293,9 °C (– 34,89 Дж/г)	60–130 °C: (–12,77 %), 130–170 °C: (–3,29 %), Оба процесса отображают испарение не- прореагировавшей кислоты, 170–465 °C: разложение карбоксилатного аниона (54,99 %), 465–690 °C: образование окислов Co (–9,54 %), 690–900 °C: восстановление окислов Co до Co и формирование стеклоуглерода (1,81 %)	95 % Co, ОКР: 19,74 нм. Размер частиц: 250–620 нм
антранилат Co (II)	66,53 % / 4; Эндотермический процесс при 387,6 °C: –452,5 Дж/г. Эндотермический процесс при 573,8 °C: –23,14 Дж/г	60–430 °C: испарение непрореагировавшей кислоты и разложение карбоксилата до карбоната (–40,46 %), 430–545 °C: разложение карбонатов до оксидов (–16,07 %), 545–595 °C: (–4,44 %), 595–900 °C: (–5,57 %), Оба процесса отображают образование графита и формирование стеклоуглерода	34 % Co ₃ O ₄ , ОКР: 2,55 нм, 63 % графита, ОКР: 19,5 нм. Размер частиц: 20–300 нм
п-амино- бензоат Co (II)	69,71 % / 4; Эндотермический процесс при 137,3 °C: –472,3 Дж/г. Эндотермический процесс при 294,8 °C: –160,4 Дж/г. Эндотермический процесс при 493 °C: –101,6 Дж/г	60–240 °C: испарение непрореагировавшей кислоты (–11,36 %), 240–385 °C: разложение карбоксилата до карбоната Co (–22,71 %), 385–545 °C: разложение карбоната Co (–31,24 %), 545–900 °C: формирование стекло- углерода (–4,41 %)	100 % Co, ОКР: 86,8 нм. Размер частиц: 30–400 нм

1	2	3	4
бензоат Ni (II)	82,7 % / 4; Эндотермический процесс при 105,3 °C: –397,8 Дж/г. Эндотермический процесс при 335,9 °C: –35,99 Дж/г. Эндотермический процесс при 378 °C: –140,3 Дж/г	60–145 °C: испарение непрореагировавшей кислоты (–12,6 %), 145–220 °C: –9,89 %, 220–420 °C: –56,52 %, Протекает процесс разложения карбоксилата Ni. 420–900 °C: происходит частичное восстановление NiO до Ni (–3,06 %)	96 % Ni, ОКР: 96,2 нм, 4 % NiO, ОКР: 39,8 нм. Размер частиц: 0,06–1,25 мкм
<i>n</i> -аминобензоат Ni (II)	65,0 % / 4; Эндотермический процесс при 99,2 °C: –461,3 Дж/г	60–155 °C: испарение непрореагировавшей кислоты (–14,79 %), 155–365 °C: –18,25 %, 365–550 °C: –23,66 %. Протекает процесс разложения карбоксилата Ni (II) до NiO. 550–900 °C: протекают процессы формирования стеклоглерида, образование графита и восстановление NiO до Ni (–8,3 %)	54 % графит, ОКР: 1,95 нм, 44 % Ni, ОКР: 14,59 нм, 2 % NiO, ОКР: 10 нм. Размер частиц: 50–200 нм
<i>n</i> -аминобензоат Cu (II)	78,94 % / 4; Эндотермический пик при 264,2 °C: –193,5 Дж/г	60–175 °C: (–3,76 %), 175–240 °C: (–10,62 %). Оба процесса отображают процесс испарения непрореагировавшей кислоты. 240–330 °C: процесс разложения карбоксилата (–44,74 %), 330–900 °C: разложение карбоксилата и формирование стеклоглерида, также восстановление CuO до Cu ₂ O и Cu (–19,82 %)	28 % Cu ₂ O, ОКР: 44,9 нм, 72 % Cu, ОКР: 23,6 нм. Размеры частиц: 0,4–1,5 мкм

Анализируя полученные данные по термическому разложению карбоксилатов Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) (рис. 7–12) и анализу продуктов термолитиза, можно сделать обобщение о том, что термическое разложение солей происходило ступенчато, потери массы при нагревании были неравномерны. В интервале температур от 60 до 200 °C происходила потеря остатка кислоты.

Количество ступеней термического разложения, исходя из данных таблицы, не зависит от характера газовой атмосферы над образцом. Для каждой соли можно выделить повторяемость в числе ступеней разложения. Получается, что на процесс термолитиза карбоксилатов металлов влияет только строение органического аниона, т. е. в данном случае заместители в бензольном кольце. Для аминокислотных анионов заместителем в ароматическом ядре является аминогруппа, поэтому есть интерес в изучении зависимости характера термического разложения от строения аминокислотного аниона.

При нагревании некоторые образцы плавилась в атмосфере аргона: антранилат Mn (351,4 °C), *n*-аминобензоат Mn (350,4 °C), *n*-аминобензоат Co (294,8 °C), бензоат Ni (394,4 °C), *n*-аминобензоат Ni (Ni (307,6 °C), *n*-аминобензоат Cu (264,2 °C). Также при разложении антранилата Co (в Ar и воздухе) и *n*-аминобензоата Ni (в Ar) было характерно образование графита. При дальнейшем нагреве происходил пиролиз карбоксилата с образованием аморфного углерода и формированием оксидов металлов или металлов (в случаях Cu и Ni).

Как можно наблюдать, для каждой соли характерны одинаковые процессы при термолитизе в разных атмосферах. Для карбоксилатов, разлагавшихся в атмосфере воздуха, на кривой ДСК наблюдается процесс окисления. Он отображен в виде возрастания и убывания кривой функции (трапециевидальная форма) отклика на кривой ДСК в интервале температур в среднем от 300 до 700 °C.

Общая потеря массы составляет от 59 до 83 % в атмосфере Ar, от 74 до 82 % – в атмосфере воздуха. Потеря массы на воздухе выше, чем потеря массы в Ar. Это означает, что разложение карбоксилатов металлов происходит до конца вплоть до образования оксидов металлов и некоторого количества стеклоглерида.

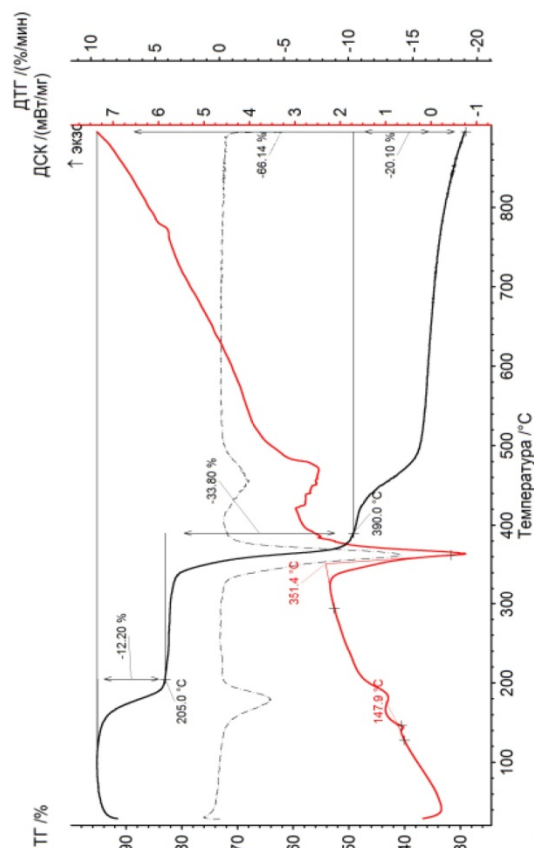


Рис. 8. Термограмма антрилата Mn (II) в аргоне

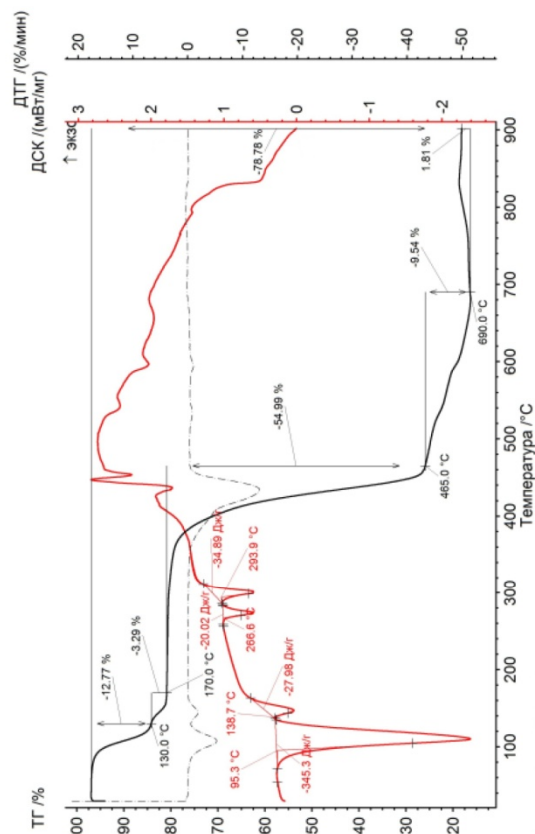


Рис. 10. Термограмма бензоата Co (II) в аргоне

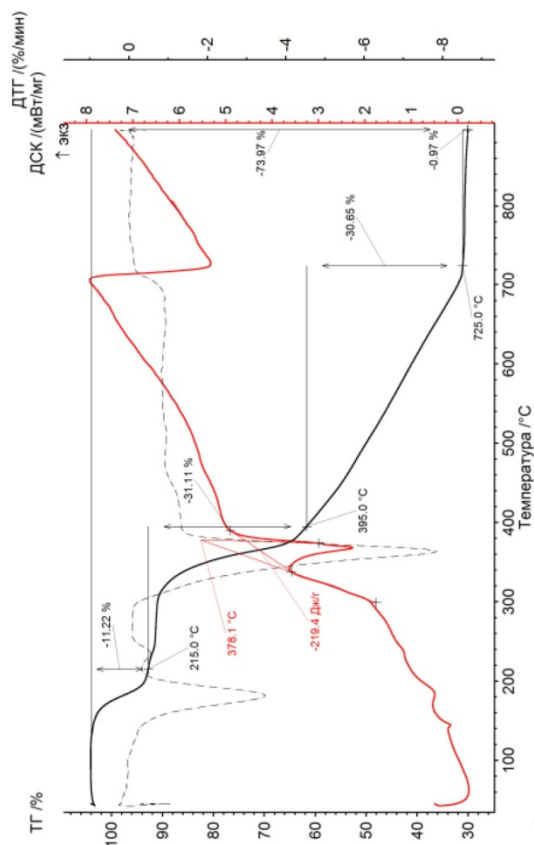


Рис. 7. Термограмма антрилата Mn (II) в воздухе

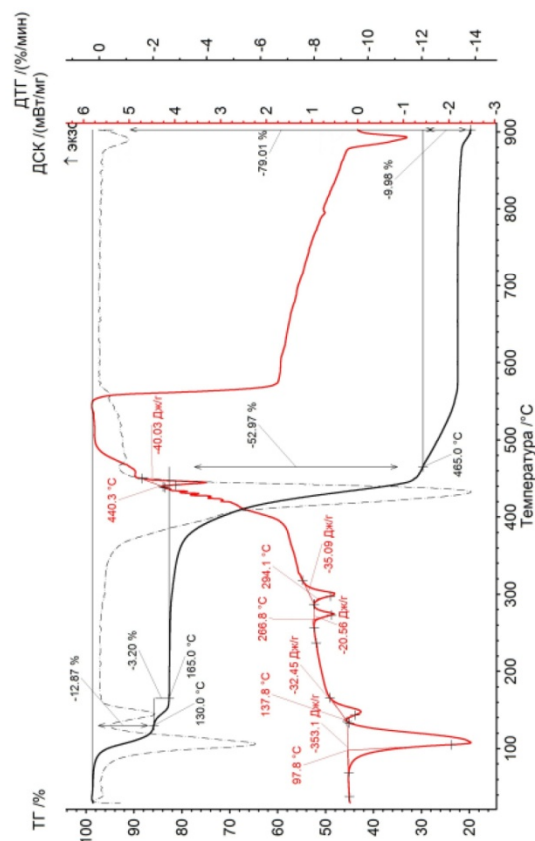


Рис. 9. Термограмма бензоата Co (II) на воздухе

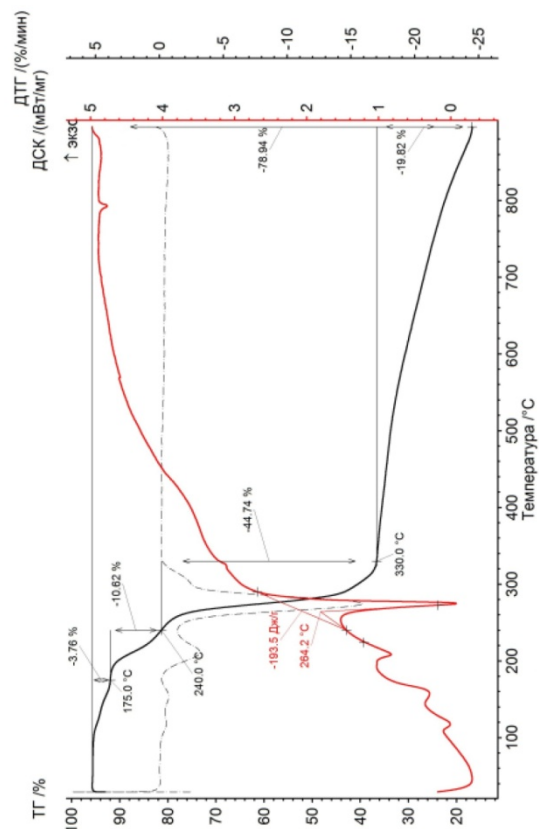


Рис. 12. Термограмма *p*-аминобензоата Cu (II) в аргоне

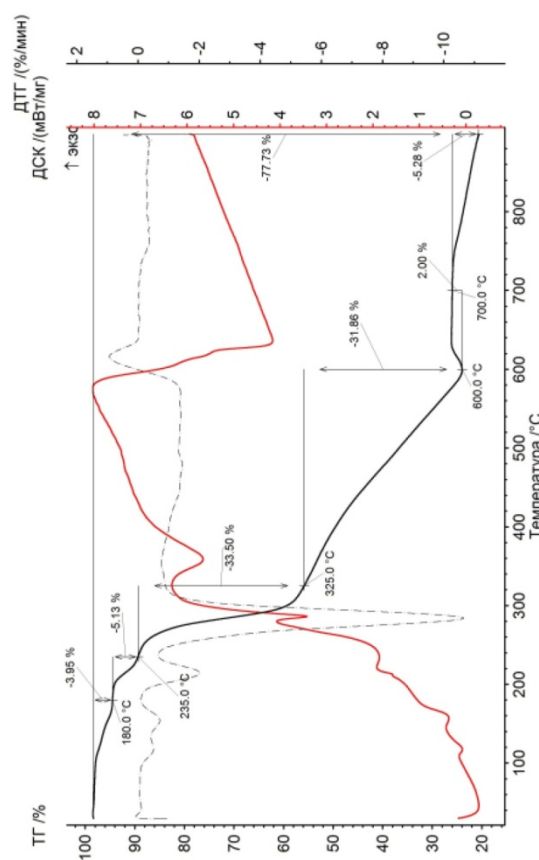


Рис. 11. Термограмма *p*-аминобензоата Cu (II) на воздухе

Размер области когерентного рассеяния находился в нанометровой размерности для некоторых композитных материалов. При термолитизе антранилата Co, *n*-аминобензоата Co, бензоата Ni в атмосфере воздуха образовывались наночастицы оксидов металлов размером от 10 до 400 нм, при термолитизе антранилата Co, *n*-аминобензоата Co, *n*-аминобензоата Ni – наночастицы оксидов металлов и металлов размером от 20 до 400 нм. В некоторых случаях продуктами термолитиза были частицы металлов (в атмосфере Ar: бензоат и *n*-аминобензоат Co, бензоат и *n*-аминобензоат Ni, *n*-аминобензоат Cu), а не оксидов металлов. Это означает, что при термолитизе образовывались частицы металлов, значит оксиды этих металлов способны легко диссоциировать на металл и кислород при нагревании.

Закключение

В результате анализа термического разложения рассмотренных ароматических карбоксилатов Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) были выявлены следующие закономерности. Во-первых, общая потеря массы на воздухе выше, чем в аргоне, при термолитизе соли для большинства рассмотренных солей (кроме бензоатов Co, Ni и *n*-аминобензоата Cu, для которых потеря массы одинакова в обеих атмосферах). Во-вторых, число ступеней разложения не зависит от кислотного остатка соли и способности катиона металла при разложении образовывать прочную оксидную структуру. В-третьих, основные пики на кривых ДСК для одной соли в разных атмосферах повторяются. Небольшое различие наблюдается в температурах и энтальпии происходящих на рассматриваемых этапах процессов. Это свидетельствует о схожести протекающего термолитиза независимо от атмосферы, в которой происходит разложение. В-четвёртых, состав продуктов разложения схож для термолитиза в обоих условиях. Так, в случае с карбоксилатами Mn (II) продуктами были оксиды марганца Mn₃O₄ и MnO, в случае с карбоксилатами Co (II) продукты: Co и Co₃O₄, в случае с карбоксилатами Ni (II): NiO и Ni, в случае с карбоксилатами Cu (II): CuO, Cu₂O, Cu. В атмосфере воздуха образуются высшие оксиды металлов, в атмосфере Ar – низшие оксиды металлов и металлы.

Образовавшиеся частицы твёрдых продуктов в матрице из аморфного углерода обладают наноразмерами и, обладая подвижностью при высокой температуре, агломерировали в более крупные частицы. Об этом свидетельствует различие между размерами ОКР и зерна, наблюдаемого в микроскоп.

Таким образом, подвергая термолитизу бензоаты и изомерные аминокислоты, можно обобщить, что величины потери массы, состав и характеристика продуктов термолитиза не зависят от положения аминокислотной группы в бензольном кольце аниона соли. Процессы термического разложения рассмотренных солей одинаковы, по образующимся продуктам термолитиза можно описать ход процесса. По величине размеров зёрен металлов и оксидов металлов можно заключить, что Co, Ni, Cu и их оксиды обладают склонностью к агломерации частиц, так как в основном размеры частиц находились в микрометровом диапазоне.

Список источников

1. Ремпель А.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 5. С. 474. EDN: HEJRAV.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Успехи химии. Т. 80, № 3. С. 272. DOI: 10.1070/RC2011v080n03ABEH004079.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Российский химический журнал. 2009. Т. 53, № 1. С. 140. EDN: LKFLTD.
4. Brown M.E., Dollimore D., Galwey A.K. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1974. V. 70, No. 1. P. 1316. DOI: 10.1039/F19747001316.
5. Deng Y., Zhou Z. // Journal of Coordination Chemistry. 2009. V. 62, No. 5. P. 778. DOI: 10.1080/00958970802376257.
6. Jiang X., Chen L., Wei W., Lu L., Чуйко С.В. // Химическая физика и мезоскопия. 2009. V. 11. № 3. С. 322. EDN: PJIOCL.
7. Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 65–72. DOI: 10.31857/S0044457X20010146.
8. Semenov S.A., Yu V., Musatova D.V., Dzhardimalieva G.I. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. V. 63, No. 9. P. 1217. DOI: 10.1134/S0036023618090164.
9. Kretzschmar B.S.M., Assim K., Preuß A., Heft A. // RSC Adv. 2018. № 8. P. 15632. DOI: 10.1039/c8ra02288g.
10. Mu J., Perlmutter D.D. // Thermochimica Acta. 1981. V. 49. P. 207. DOI: 10.1016/0040-6031(81)80175-X.

11. *Puzan A.N., Baumer V.N., Lisovytskiy D.V., Mateychenko P.V.* // Journal of Solid State Chemistry. 2018. V. 260. P. 87. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.01.022.
12. *Randhawa B.S., Gandotra K.* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. V. 85, No. 2. P. 417. DOI: 10.1007/s10973-005-7120-y.
13. *Randhawa B.S., Kaur M.* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2007. V. 89, No. 1. P. 251. DOI: 10.1007/s10973-005-7473-2.
14. *Пронин А.С., Семенов С.А.* // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63, № 8. С. 1005. DOI: 10.1134/S0044457X18080196.
15. *Семенов С.А., Мусатова В.Ю.* // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63, № 9. С. 1195. DOI: 10.1134/S0044457X18090167.
16. *Siqueira A.P.C., Ionashiro E.Y., Bannach G., De Souza A.R., et al.* // Thermochimica Acta. 2021. V. 698. P. 178892. DOI: 10.1016/j.tca.2021.178892.
17. *Luciano V.A., Perigolo D.M.* // Fuel. 2020. V. 261. P. 116456. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116456.
18. *Sileo E.E., Morando P.I., Baumgartner W.C., Bless M.A.* // Thermodynamica Acta. 1991. V. 184. P. 295. DOI: 10.1016/0040-6031(91)80031-d.
19. *Nunes W.D.G., Teixeir J. A., Ekawa B., do Nascimento A.L.C.S. et al.* // Thermodynamica Acta. 2018. V. 666. P. 156. DOI: 10.1016/j.tca.2018.06.010.
20. *Dollimore D., Griffiths D.L.* // Journal of Thermal Analysis. 1970. V. 2. P. 229. DOI: 10.1016/0040-6031(82)85076-4.
21. *Gunnnewiek R.F.K., Mendes C.F., Kiminami R.H.G.A.* // Materials Letters. 2014. V. 129. P. 54. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.05.026.
22. *Masoud M.S., Ali A.E., Elasala G.S., Kolkaila S.A.* // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. V. 193, No. 15. P. 458. DOI: 10.1016/j.saa.2017.12.060.
23. *Bassi P.S., Randhawa B.S., Jamwal H.S.* // Thermochimica Acta. 1983. V. 69. P. 367. DOI: 10.1016/0040-6031(83)80343-8.
24. *Bassi P.S., Randhawa B.S., Bilaspuri G.K.* // Journal of Thermal Analysis. 1986. V. 31. P. 1007. DOI: 10.1007/BF02119254.
25. *Bassi P.S., Uppal P., Bilaspuri G.K.* // Journal of Thermal Analysis. 1997. V. 49. P. 703. DOI: 10.1007/bf01996754.
26. *Sanchez N.M., Klerk A.* // Thermochimica Acta. 2018. No. 662. P. 23. DOI: 10.1016/j.tca.2018.01.015.
27. *Kumar N., Kachroo P.L., Kant R.* // Journal of Thermal Analysis. 1979. V. 17. P. 81. DOI: 10.1007/bf02156600.
28. *Wanjun T., Donghua C.* // Chem. Pap. 2007. V. 61, No. 4. P. 329. DOI: 10.2478/s11696-007-0042-3.
29. *Фейизоглу А., Алтун О.* // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2003. № 3. С. 58.

Толстогузов Дмитрий Сергеевич – аспирант кафедры «Материаловедения и физико-химии материалов», младший научный сотрудник Управления научно-исследовательской деятельностью, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: tolstoguzov.dim@yandex.ru.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com.

Белов Кирилл Николаевич – ассистент кафедры «Оптоинформатика», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: belovkn@susu.ru.

Вяткин Герман Платонович – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: viatkingp@susu.ru.

Статья поступила в редакцию 16 января 2024 г.

The article was submitted 16 January 2024.