

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА МАЛЕАТОВ Cu и La

**М.А. Полозов, С.А. Найферт, В.В. Полозова, Д.А. Жеребцов,  
Ч.П. Сактхидхаран, С.В. Мерзлов, В.В. Авдин**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Соли карбоновых кислот широко используются в органическом синтезе при получении катализаторов и нанокомпозитов металлов в углеродной матрице путем термоллиза малеатов, акрилатов или ацетилендикарбоксилатов этих металлов, однако исследования процесса термодеструкции подобных соединений отрывочны.

Исследованы процессы многостадийного разложения малеатов Cu и La в инертной атмосфере методом синхронного термического анализа с анализом состава выделяющихся газов. Предложены механизмы реакций, соответствующие определенным в ходе термического ступеням потери массы, газообразным продуктам и конечному твердому продукту разложения. Показано образование нанодисперсных оксидов меди и оксокарбоната лантана, включенных в пористую углеродную матрицу.

Результаты термического анализа позволили выделить общие для малеатов особенности их термоллиза. Во-первых, разложение малеат-иона или малеиновой кислоты всегда сопровождается образованием наряду с водой и углекислым газом двух продуктов, содержащих двойную или тройную связь C=C: акриловой кислоты и ацетилена приблизительно в равных количествах. Во-вторых, наличие кратных связей как в молекулах исходных веществ, так и в молекулах газообразных продуктов термоллиза приводит к их полимеризации и далее к образованию углеродистого остатка. Количество этого остатка наиболее высоко в случае разложения малеата лантана и наиболее низко в случае малеата меди. В-третьих, протекание термоллиза малеатов металлов в матрице, состоящей из углеродистого полимера, приводит к формированию частиц металлов (Cu) или оксидов/карбонатов металлов в виде нанодисперсных кристаллов, равномерно распределенных в этой матрице.

С помощью электронной микроскопии определена морфология и размер частиц продуктов термоллиза малеатов La и Cu. Продуктами термоллиза являются композиты из сферических частиц  $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$  (диаметром 2–5 мкм) и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO, Cu (диаметром 10–500 нм), равномерно распределенные в углеродной матрице.

Применение при анализе механизма термоллиза одновременно данных о величине потери массы на каждом этапе, тепловых эффектах, а также о составе газообразных продуктов и о фазовом составе конечных твердых продуктов термоллиза позволило предложить непротиворечивую исходную формулу малеатов Cu и La.

*Ключевые слова: термический анализ, малеаты, рентгенофазовый анализ, термоллиз.*

### Введение

Соли карбоновых кислот широко используются в органическом синтезе, текстильной промышленности, при получении катализаторов и в других областях [1–5]. Ряд работ был посвящен получению нанокомпозитов металлов (Zn, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Nd, Ce) в углеродной матрице путем термоллиза малеатов, акрилатов или ацетилендикарбоксилатов этих металлов [6–10], однако исследования процесса термодеструкции подобных соединений отрывочны. В результате термоллиза солей карбоновых кислот возможно получить различные продукты органического, нефтехимического и неорганического синтеза (кетоны, альдегиды, фенолы). Кроме того катализаторы, полученные термоллизом карбоксильных кислотных солей, применяемые для металлокомплексного катализа [11–16]. Известно, что термическая устойчивость ароматических карбоксильных кислотных солей и состав их продуктов определены природой катиона и аниона, но особенности теплового преобразования алифатических карбоксильных кислотных солей изучены только для нескольких комплексов [17–21].

В данной работе проведено комплексное исследование механизма термоллиза малеатов Cu и La с привлечением результатов анализа продуктов разложения в газовой фазе и рентгенофазового анализа твердых продуктов.

Было выполнено всестороннее исследование тепловых реакций разложения солей алифатических карбоксильных кислот. Для изучаемых комплексов впервые были определены диапазоны температур разложения (температура начала и конца).

### Экспериментальная часть

Термический анализ (ТГ-ДСК) малеатов был проведен в среде аргона в платиновом тигле емкостью 50 мкл при скорости нагрева 10 К/мин с помощью синхронного термоанализатора Netzsch 449C Jupiter, совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (МС) для анализа газообразных продуктов разложения. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных веществ и твердых продуктов их термолитического разложения проводился с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV на излучении  $\text{CuK}\alpha$ .

В качестве объектов исследования были использованы малеиновая кислота квалификации «чда», а также малеаты, полученные при ее реакции с  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  (также квалификации «чда») в концентрированном водном растворе в течение суток при 70 °С. Соотношение металла и кислоты было выбрано из расчета образования средних солей. Выделившиеся при медленном охлаждении растворов крупные прозрачные кристаллы малеатов были отделены от раствора и непрореагировавших соединений металлов.

Морфологию и состав твердых продуктов разложения исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-7001F, сопряженного с энергодисперсионным спектрометром EDSOxford INCA X-max 80.

### Обсуждение результатов

В литературных источниках нами не обнаружено описание структуры и состава малеатов  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{La}$ . Для интерпретации процессов, протекающих при их разложении, были проведены расчеты ожидаемых потерь массы для нескольких вариантов их исходного состава: кислых и средних солей, содержащих от 1 до 4 молекул кристаллизационной воды. Благодаря сопоставлению с экспериментальными термолитическими данными и составом газообразных и твердых продуктов термолитического разложения (рис. 1) удалось оценить их начальный состав и предложить механизмы термического разложения.

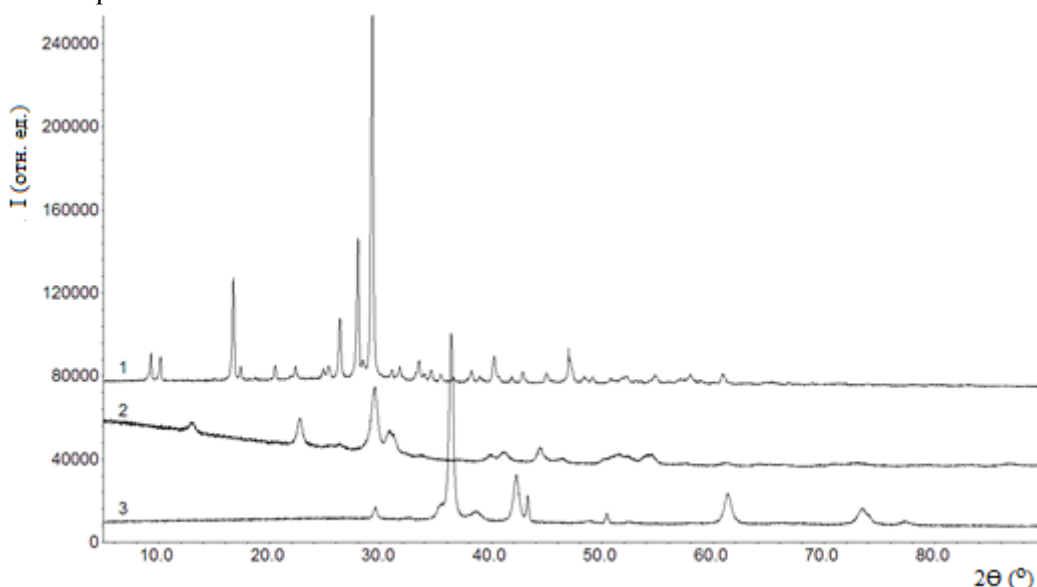


Рис. 1. Рентгенограммы малеата  $\text{Cu}$  (1) и твердых продуктов термолитического разложения малеатов  $\text{La}$  (2) и  $\text{Cu}$  (3)

На термограмме малеата меди (рис. 2) в интервале 65–357 °С по данным ДСК, ТГ и масс-спектрометрического анализа состава выделяющихся газов можно выделить 5 этапов разложения.

Первый этап протекает в интервале 65–106 °С и сопровождается потерей массы 14,49 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу единственного газообразного продукта – воды. Интерпретация этого этапа хорошо согласуется с расчетным изменением массы для реакции потери четырех молекул кристаллизационной воды кислым малеатом состава

$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , особенно если предполагать возможную незначительную потерю кристаллизационной воды образцом, использованным для анализа:

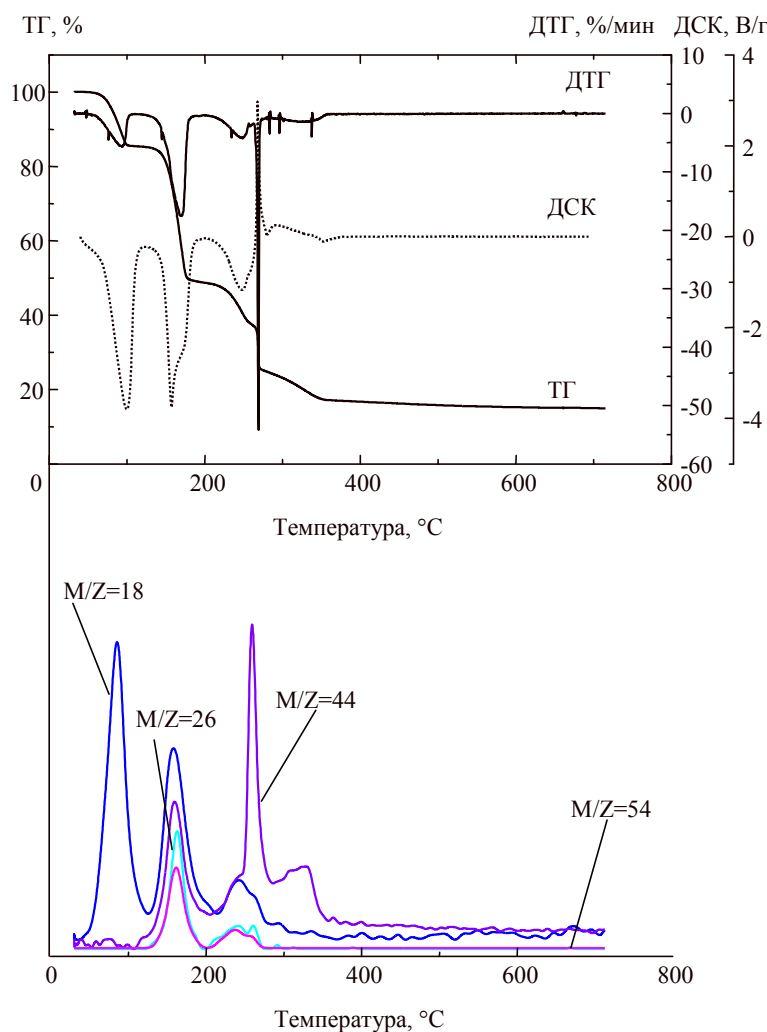
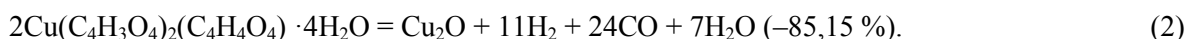


Рис. 2. Результаты синхронного термического анализа малеата меди

Предложенная формула малеата меди включает в себя одну дополнительную молекулу малеиновой кислоты. Такой состав малеата следует из необычно высокой общей потери 85,04 масс. % образцом при нагревании до 720 °С. Поскольку основным твердым продуктом термолитиза по данным РФА является  $\text{Cu}_2\text{O}$ , то данная формула хорошо объясняет не только потерю массы при отделении кристаллизационной воды, но и наблюдаемую общую потерю массы (летучие продукты указаны упрощенно):

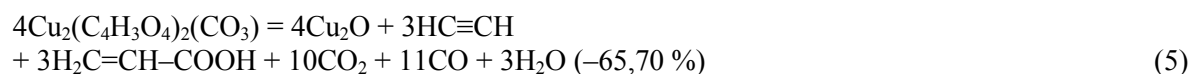
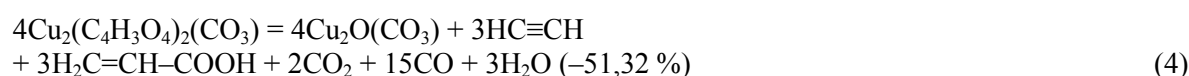
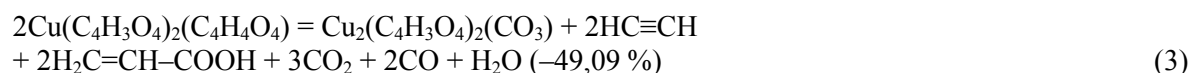


Разница в 0,11 масс. % между расчетной и экспериментальной общей потерей массы объясняется присутствием в твердом продукте термолитиза небольшого количества аморфного углерода (около 0,4 % всего углерода, содержащегося в  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), различимого с помощью растрового электронного микроскопа как рыхлая масса, связывающая частицы оксидов меди (рис. 3, а).

Второй этап протекает в интервале 106–183 °С и сопровождается потерей массы 36,13 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу четырех газообразных продуктов:

воды, ацетилен, углекислого газа и акриловой кислоты. Крутой фронт и острая вершина пика ДСК может соответствовать одновременно протекающему плавлению при 144,2 °С с разложением основной части малеата меди до некоторого промежуточного продукта.

Третий этап протекает в интервале 183–259 °С и сопровождается значительно меньшей и более медленной потерей массы 11,66 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу тех же трех газообразных продуктов – воды, ацетилен, углекислого газа и акриловой кислоты, приблизительно с таким же соотношением их между собой. Таким образом, на третьем этапе можно предполагать дальнейшее разложение малеат-иона, входящего в состав промежуточного продукта разложения, вероятно, карбонат-малеата меди  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{CO}_3)$ , если учесть результаты разложения на четвертом и пятом этапе. Основными твердыми продуктами третьего этапа разложения являются, по-видимому,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и оксокарбонат меди  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{CO}_3)$ . Таким образом, второй и третий этапы можно описать следующими последовательными уравнениями:



Особенностью анализа состава выделяющихся газов является влияние на его результаты присутствующих в используемом газе-носителе (аргоне) примесей кислорода и азота (около 1 %). Это приводит к тому, что выделяющийся в небольших количествах СО с молекулярной массой 28 а. е. м. оказывается неразличим на фоне более высокого содержания  $\text{N}_2$  (28 а. е. м) и не указан на термограммах. Аналогично неразличим при анализе оказывается и водород, поскольку он успевает в горячей печи в присутствии платиновых деталей измерительной ячейки окислиться до воды.

Четвертый этап протекает в узком интервале 259–274 °С и сопровождается резкой потерей массы 12,44 масс. %, быстрым выделением тепла и выделением в атмосферу только углекислого газа. Выделение тепла в ходе этого этапа может быть объяснено спонтанным разложением ацетиленида меди  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ , который может образоваться из других соединений меди в присутствии ацетилен [22]. Малеат La не имеет на кривой ДСК резкого экзотермического пика, что согласуется с тем, что ацетиленид La разлагается водой и не образуется в условиях, при которых атмосфера содержит воду или органические кислоты. Резкий разогрев образца при разложении ацетиленида меди (уравнение 6), по-видимому, привел к разложению части оксокарбоната меди и выделению углекислого газа (уравнение 7):



Пятый этап протекает в интервале 274–357 °С и сопровождается потерей массы 8,1 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу единственного газообразного продукта – углекислого газа. Этот этап можно интерпретировать как разложение остатков оксокарбоната меди с образованием оксида меди (уравнение 7). В пользу такого объяснения служат данные термолиза гидроксокарбоната меди, который испытывает при 250–350 °С превращение из карбоната в оксид  $\text{CuO}$  [23].

По данным РФА, конечными продуктами термического разложения малеата меди являются  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}$  в соотношении 75:20:5 по массе. Присутствие меди объясняется тем, что при высоких температурах  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  восстанавливаются под действием углерода до  $\text{Cu}$ . Это подтверждается уменьшением массы образца при 357–720 °С на 2,22 % и выделением углекислого газа.

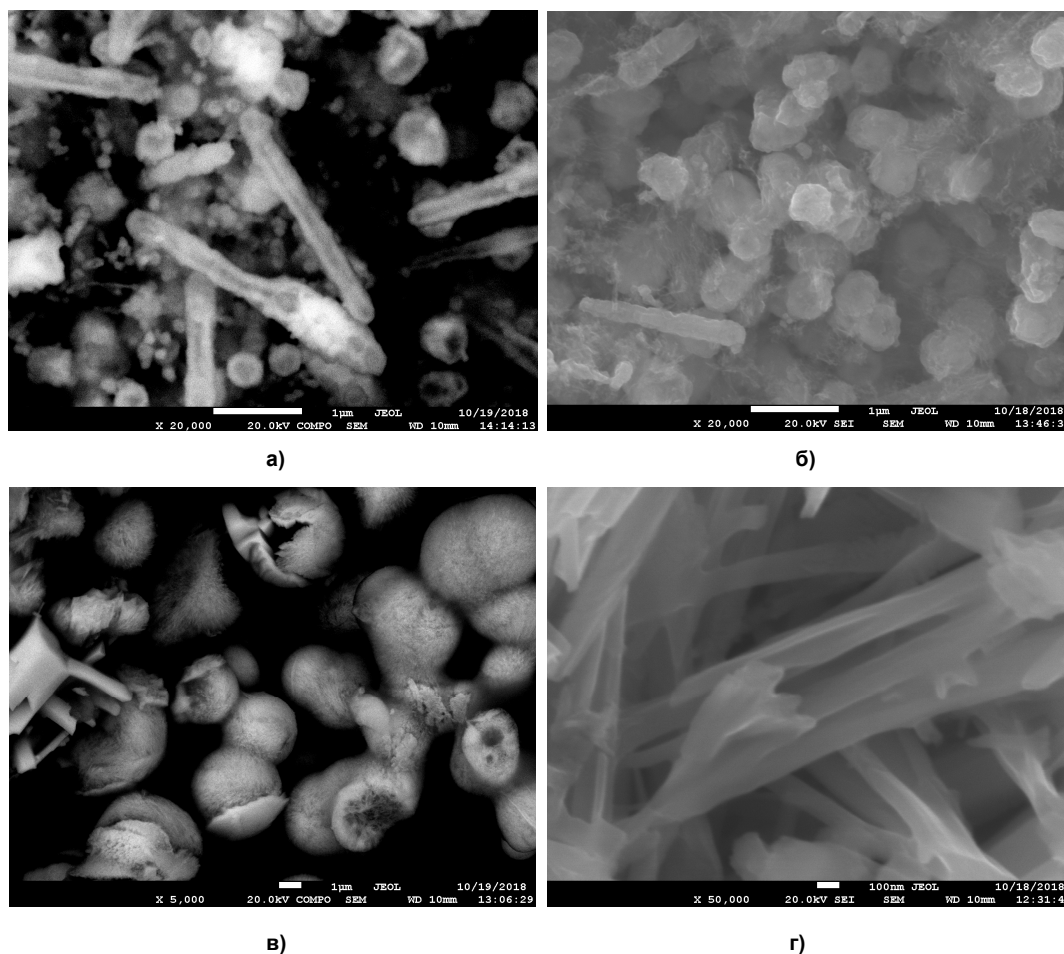
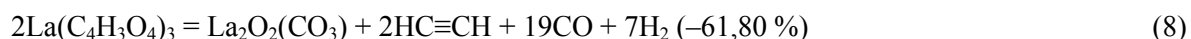


Рис. 3. Морфология твердых продуктов термоллиза малеатов Cu (а, б), La (в, г)

Согласно данным электронной микроскопии, продуктом термоллиза является композит, представляющий собой частицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}$  (рис. 3, а, б), связанные небольшим количеством углерода. Диаметр сравнительно крупных сферических частиц, составляющих основную массу образца, что позволяет отнести их к  $\text{Cu}_2\text{O}$ , равен 500 нм. Размер частиц, составляющих рыхлую массу между сферами, не превышает 50 нм. Поскольку эти наиболее мелкие частицы имели возможность для более полного восстановления, можно предположить, что это металлическая медь.  $\text{CuO}$ , вероятно, присутствует внутри крупных сфер  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

На кривых ТГ-ДСК-МС малеата лантана (рис. 4) в интервале 40–820 °С можно выделить 3 этапа разложения. Особенностью подготовки образца малеата лантана для термического анализа была предварительная сушка его в глубоком вакууме, которая привела к обезвоживанию, что выразилось в превращении прозрачных кристаллов в тонкий белый порошок. Следствием этого стало отсутствие на термограмме этапа обезвоживания кристаллогидрата и соответствующих пиков выделения воды на масс-спектре.

Общая потеря массы при 820 °С составила 50,62 масс. %, а твердый остаток, согласно РФА, представляет собой  $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$  с некоторым количеством углерода. Это позволяет предложить формулу безводного малеата лантана и упрощенную суммарную реакцию разложения:



Разница в расчетной и измеренной потере массы может быть отнесена к формированию 11,18 масс. % углерода (около 37 % всего углерода, содержавшегося в  $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3$ ). Наличие заметного количества углерода в продукте термоллиза выявляется на результатах сканирующей электронной микроскопии (рис. 3, б) и данных рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

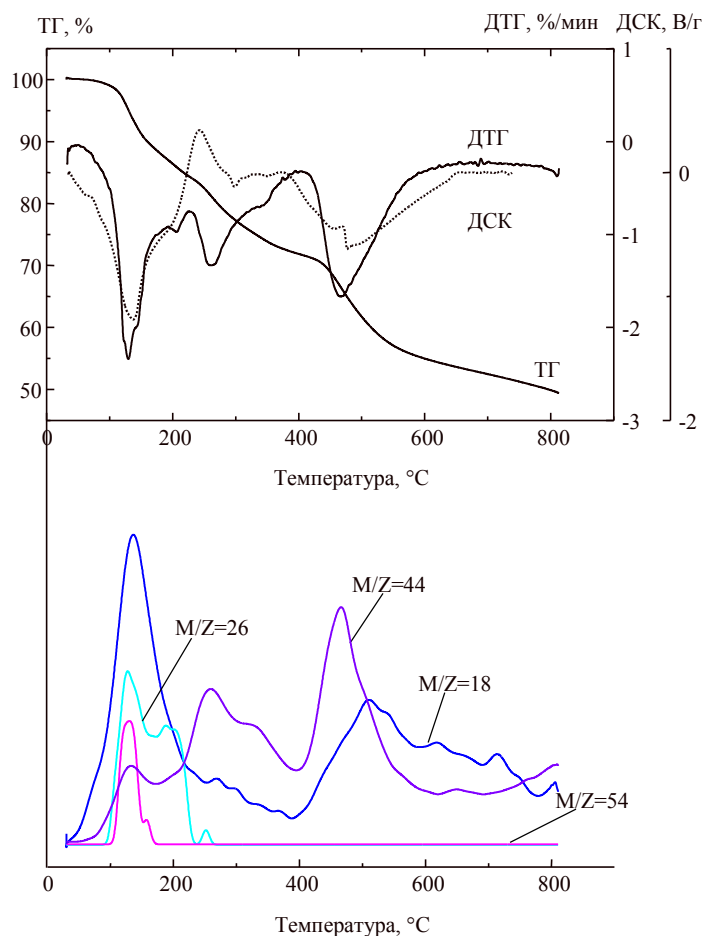
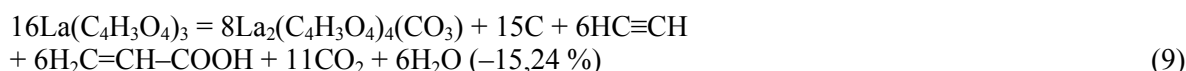
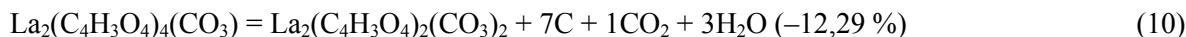


Рис. 4. Результаты синхронного термического анализа  $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3$  и анализа состава выделяющихся газов

Первый этап термоллиза протекает в интервале 40–227 °С и сопровождается потерей массы 15,70 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу четырех газообразных продуктов: воды, ацетилена, углекислого газа и акриловой кислоты. Объяснить такую потерю массы можно, предполагая образование карбонат-малеата лантана  $\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_4(\text{CO}_3)$ :

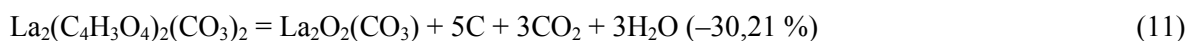


Второй этап протекает в интервале 227–402 °С и сопровождается потерей массы 12,52 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу преимущественно углекислого газа и воды, предположительно по реакции:



Таким образом, за первые два этапа экспериментально найденная потеря массы составила 28,22 масс. %, при этом расчет по уравнениям (9) и (10) дает близкое значение 25,66 масс. %.

Третий этап протекает в интервале 402–820 °С и сопровождается потерей массы 22,4 масс. %, поглощением тепла и выделением в атмосферу двух газообразных продуктов – воды и углекислого газа:



Таким образом, за три этапа измеренная потеря массы составила 50,62 масс. %, при этом расчет по уравнениям (9)–(11) дает близкое значение 48,12 масс. %.

Согласно данным исследования с помощью растрового электронного микроскопа и рентгенофлуоресцентного анализатора, продуктом термолита является композит, представляющий собой равномерно распределенные в углеродной матрице микросферы (2000–5000 нм)  $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ , сложенные из игольчатых кристаллов толщиной около 100 нм (рис. 3, в, г).

### Выводы

Результаты термического анализа позволили выделить общие для малеатов особенности их термолита. Во-первых, разложение малеат-иона или малеиновой кислоты всегда сопровождается образованием приблизительно в равных количествах акриловой кислоты и ацетилена. Во-вторых, наличие кратных связей как в молекулах исходных веществ, так и в молекулах газообразных продуктов термолита, приводит к их полимеризации и далее к образованию углеродистого остатка. Количество этого остатка наиболее высоко в случае разложения малеата лантана и наиболее низко в случае малеата меди. В-третьих, протекание термолита малеатов металлов в матрице, состоящей из углеродистого полимера, приводит к формированию частиц металлов (Cu) или оксидов/карбонатов металлов в виде нанодисперсных кристаллов, равномерно распределенных в этой матрице.

Применение при анализе механизма термолита одновременно данных о величине потери массы на каждом этапе, тепловых эффектах, а также о составе газообразных продуктов и о фазовом составе конечных твердых продуктов термолита позволило даже в случае малеатов металлов неизвестного состава предложить непротиворечивую исходную формулу малеатов и формулы промежуточных продуктов.

**Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011 и Министерства образования и науки РФ в рамках ГЗ № 4.5749.2017/7.8. Рентгенофазовый и термический анализ, а также электронномикроскопические исследования проведены в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» ЮУрГУ.**

### Литература

1. Хлесткин, Р.Н. Термическое превращение кадмиевых и цинковых солей ароматических и алифатических карбоновых кислот / Р.Н. Хлесткин, В.Л. Хлесткина // Хим. пром. – 1980. – № 5. – 271 с.
2. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М., 1971. – 581 с.
3. Рубинштейн, А.М. Кетонизация уксусной кислоты на карбонатах щелочных металлов и разложение их оксалатов и ацетатов / А.М. Рубинштейн, В.И. Якерсон // Кинетика и катализ. – 1961. – Т. 2, вып. 1. – С. 118–126.
4. Хлесткин, Р.Н. Термодеструкция солей карбоновых кислот / Р.Н. Хлесткин, Т.Р. Просочкина. – М.: Химия, 2006. – 222 с.
5. Термолит солей карбоновых кислот / Р.Н. Хлесткин, В.Л. Хлесткина, Н.Г. Усанов, В.М. Гареев. – Хим. пром. – 1982. – № 7. – 391 с.
6. Reactivity of metal-containing monomers. Preparation and magnetic properties of metal-containing nanocomposites / A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, A.S. Rozenberg, V.A. Shershnev // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – V. 60, no. 7. – P. 1476–1487.
7. Особенности термического разложения в системах кислых малеатов Zn(II), Co(II), Ni(II) с образованием металлических наночастиц / Л.И. Юданова, В.А. Логвиненко, И.В. Корольков и др. // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92, № 11. – С. 1753–1759. DOI: 10.1134/s004445371811047x.
8. Соли малеиновой кислоты Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) – прекурсоры для синтеза композитов металл – полимер / Л.И. Юданова, В.А. Логвиненко, Л.А. Шелудякова и др. // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 10. – С. 1420–1426. DOI: 10.7868/S0044457X14100237.
9. Термолит солей малеиновой кислоты Cu(II). Синтез композитов металл – полимер / Л.И. Юданова, В.А. Логвиненко, Н.Ф. Юданов и др. // Координационная химия. – 2013. – Т. 39, № 5. – С. 309–314. DOI: 10.7868/S0132344X13050101.
10. Помогайло, А.Д. Термолит металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокompозитов / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева // Усп. хим. – 2011. – Т. 80. – С. 272–307.

11. Гауптман, З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Греффе, Х. Реманс. – М.: Мир, 1979. – 832 с.
12. Мищенко, Г.Л. Синтетические методы органической химии / Г.Л. Мищенко, К.В. Вацуро. – М.: Химия, 1982. – 440 с.
13. Райд, К. Курс физической органической химии / К. Райд. – М.: Мир, 1972. – 576 с.
14. Окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот / Ю.А. Сергучев, И.П. Белецкая. – М.: Успехи химии. – 1980. – № 49(12). – С. 2257–2285.
15. Чичибабин, А.Б. Основные начала органической химии / А.Б. Чичибабин. – М.: Хим., 1963. – 912 с.
16. Якерсон, В.И. Кинетика и механизм термического разложения ацетатов лития, натрия, бария / В.И. Якерсон, А.М. Рубинштейн // Кинетика и катализ. – 1961. – Т. 2, вып. 2. – С. 172–178.
17. Якерсон, В.И. Механизм термического разложения солей карбоновых кислот / В.И. Якерсон // Изв. АН СССР. – 1963. – № 6. – С. 1003–1011.
18. Якерсон, В.И. Механизм метанного разложения ацетата натрия / В.И. Якерсон, А.М. Рубинштейн // Изв. АН СССР. – 1966. – № 7. – С. 1278–1281.
19. Петров, А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Троценво. – М.: Высшая школа, 1985. – 490 с.
20. Реутов, О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – М.: МГУ, 1999. – 624 с.
21. Смит, В. Органический синтез: наука и искусство / В. Смит, А. Бочков. – М.: Мир, 2001. – 573 с.
22. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 631 с.
23. Особенности термолитиза гидратов гидроксокарбонатов никеля (II), меди (II), цинка (II) / С.В. Добрыднел, Г.И. Капаев, О.В. Замуруев, В.С. Бесков // Изв. вузов. Сер. химия и химическая технология. – 2009. – Вып. 52(6). – С. 25–28.

**Полозов Максим Александрович** – аспирант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: football-ball@mail.ru

**Найферт Сергей Александрович** – аспирант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sergeynaifert@mail.ru

**Полозова Валерия Владимировна** – аспирант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: valeriya74ru@mail.ru

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физикохимии материалов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zherebtsov\_da@yahoo.com

**Сактхидхаран Четтичи Палаям** – старший научный сотрудник НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: chemcps@gmail.com

**Мерзлов Сергей Владимирович** – инженер кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: r.j.bourque@mail.ru

**Авдин Вячеслав Викторович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, директор НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: avdinvv@susu.ru

*Поступила в редакцию 4 марта 2019 г.*



## FEATURES OF THERMOLYSIS OF Cu AND La MALEATES

M.A. Polozov, [football-ball@mail.ru](mailto:football-ball@mail.ru)

S.A. Naifert, [sergeynaifert@mail.ru](mailto:sergeynaifert@mail.ru)

V.V. Polozova, [valeriya74ru@mail.ru](mailto:valeriya74ru@mail.ru)

D.A. Zherebtsov, [zherebtsov\\_da@yahoo.com](mailto:zherebtsov_da@yahoo.com)

C.P. Sakthidharan, [chemcps@gmail.com](mailto:chemcps@gmail.com)

S.V. Merzlov, [r.j.bourque@mail.ru](mailto:r.j.bourque@mail.ru)

V.V. Avdin, [avdinvv@susu.ru](mailto:avdinvv@susu.ru)

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Salts of carboxylic acids are widely used in organic synthesis, in the preparation of catalysts and nanocomposites of metals in the carbon matrix by thermolysis of maleates, acrylates or acetylenedicarboxylates of these metals; however, the studies of the thermal destruction process of such compounds are fragmentary.

The processes of multi-stage decomposition of Cu and La maleates in an inert atmosphere were studied by the method of simultaneous thermal analysis with the analysis of the composition of evolved gases. Reaction mechanisms have been suggested that correspond to the gaseous products and the final solid decomposition product determined during the thermal steps of mass loss. The formation of nano-dispersed copper oxides and lanthanum oxocarbonate included in the porous carbon matrix has been shown.

The results of thermal analysis have allowed us to identify common features of the maleate thermolysis. First, the decomposition of maleate ion or maleic acid is always accompanied by the formation, along with water and carbon dioxide, of two products containing a double or triple C–C bond: acrylic acid and acetylene in approximately equal amounts. Second, the presence of multiple bonds in the molecules of the initial substances and in the molecules of the gaseous products of thermolysis leads to their polymerization and further to formation of the carbon residue. The amount of this residue is the highest in the case of decomposition of lanthanum maleate and the lowest in the case of copper maleate. Third, the thermolysis of metal maleate results in a matrix consisting of a carbon polymer with particles of metals (Cu) or metal oxides / carbonates in the form of nanodispersed crystals evenly distributed in this matrix.

With the use of electron microscopy the morphology and particle size of the products of the thermolysis of La and Cu maleates were determined. The thermolysis products are composites of spherical  $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$  particles (2–5  $\mu\text{m}$  in diameter) and  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO, Cu (10–500 nm in diameter), evenly distributed in the carbon matrix.

The analysis of the thermolysis mechanism on the basis of the data on the magnitude of mass loss at each stage, thermal effects, as well as on the composition of gaseous products and on the phase composition of the final solid products of thermolysis allowed us to suggest a consistent initial formula of La and Cu maleates.

*Keywords: thermal analysis, maleates, X-ray phase analysis, thermolysis.*

### References

1. Hlestkin R.N., Hlestkina V.L. *Termicheskoe prevrashchenie kadmievyykh i tsinkovykh soley aromaticheskikh i alifaticheskikh karbonovykh kislot* [Thermal Transformation of Cadmium and Zinc Salts of Aromatic and Aliphatic Carboxylic Acids]. *Chemistry Industry*, 1980, vol. 5, 271 p.
2. Lebedev N.N. *Himiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza* [Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis]. Moscow, Chemistry, 1984, 592 p.
3. Rubinshtejn A.M., Yakerson V.I. [Ketonization of Acetic Acid on Alkali Metal Carbonates and Decomposition of Their Oxalates and Acetates]. *J. Kinetics and Catalysis*, 1961, vol. 2, no. 1, pp. 118–126.
4. Hlestkin R.N., Prosochkina T.R. *Termodestruktsiya soley karbonovykh kislot* [Thermal Degradation of Carboxylic Acid Salts]. Moscow, Chemistry, 2006, 222 p.
5. Hlestkin R.N., Hlestkina V.L., Usanov N.G., Gareev V.M. *Termoliz soley karbonovykh kislot* [Thermolysis of Salts of Carboxylic Acids]. *Chem. Ind.*, 1982, vol. 7, 391 p.

6. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Rozenberg A.S., Shershnev V.A. [Reactivity of Metal-Containing Monomers. Preparation and Magnetic Properties of Metal-Containing Nanocomposites]. *Russ. Chem. Bul.*, 2011, vol. 60, no. 7, pp. 1476–1487. DOI: 10.1007/s11172–011–0220–x.
7. Yudanov L.I., Logvinenko V.A., Korol'kov I.V., Ishchenko A.V., Rudina N.A. [Peculiar Properties of Thermal Decomposition in Systems of Acid Maleates Zn(II), Co (II), Ni (II) With Formation of Metal Nanoparticles]. *J. Phys. Chem.*, 2018, vol. 92, no. 11, pp. 1753–1759. DOI: 10.1134/s003602441811047x.
8. Yudanov L.I., Logvinenko V.A., Sheludyakova L.A., Yudanov N.F., Semyannikov P.P., Kozhemyachenko S.I., Korol'kov I.V., Rudina N.A., Ishchenko A.V. [Salts of Maleic Acid Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II) – Precursors for the Synthesis of Metal-Polymer Composites]. *J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 10, pp. 1420–1426. DOI: 10.1134/S0036023614100222.
9. Yudanov L.I., Logvinenko V.A., Yudanov N.F., Rudina N.A., Ishchenko A.V., Semyannikov P.P., Sheludyakova L.A., Alferova N.I. [Thermolysis of Cu (II)Salts of Maleic Acid. Synthesis of Metal-Polymer Composites]. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2013, vol. 39, no. 5, pp. 309–314. DOI: 10.1134/S1070328413050102.
10. Pomogajlo A.D., Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I. [Thermolysis of Metallopolymers and Their Precursors as a Method of Obtaining Nanocomposites]. *Russ. Chem. Rev.*, 2011, vol. 80, pp. 272–307. DOI: 10.1070/RC2011v080n03ABEH004079.
11. Gaupman Z., Greffe Yu., Remans X. *Organicheskaya khimiya* [Organic Chemistry]. Moscow: Mir, 1979, 832 p.
12. Mishchenko G.L., Vatsuro K.V. *Sinteticheskie metody organicheskoy khimii* [Synthetic Methods of Organic Chemistry]. Moscow: Chemistry, 1982, 440 p.
13. Rayd K. *Kurs fizicheskoy organicheskoy khimii* [A Course in Physical Organic Chemistry]. Moscow: Mir, 1972, 576 p.
14. Serguchev Yu.A., Beletskaya I.P. [Oxidative Decarboxylation of Carboxylic Acids]. *Russ. Chem. Rev.*, 1980, vol. 49, no. 12, pp. 2257–2285. DOI: 10.1070/RC1980v049n12ABEH002532.
15. Chichibabin A.B. *Osnovnye nachala organicheskoy khimii* [Basic Principles of Organic Chemistry]. Moscow: Chemistry, 1963, 912 p.
16. Yakerson V.I., Rubinshteyn A.M. [Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Lithium, Sodium, Barium Acetates]. *J. Kinetics and Catalysis*, 1961, vol. 2, no. 2, pp. 172–178.
17. Yakerson V.I. [Mechanism of Thermal Decomposition of Carboxylic Acid Salts]. *Proceedings of the USSR academy of sciences*, 1966, vol. 7, pp. 1003–1011.
18. Yakerson V.I., Rubinshteyn A.M. [Mechanism of Methane Decomposition of Sodium Acetate]. *Proceedings of the USSR academy of sciences*, 1966, vol. 7, pp. 1278–1281.
19. Petrov A.A., Bal'yan Kh.V., Trotsen'ko A.T. *Organicheskaya khimiya* [Organic Chemistry]. Moscow: Vysshaya Shkola Publishers, 1985, 490 p.
20. Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P. *Organicheskaya khimiya* [Organic Chemistry]. Moscow: Moscow State University, 1999, 624 p.
21. Smit V., Bochkov A. *Organicheskii sintez: nauka i iskusstvo* [Organic Synthesis: Science and Art]. Moscow: Mir, 2001, 624 p.
22. Knunyanc I.L. *Chemical encyclopedia*. Moscow: Soviet encyclopedia, 1988, vol. 1, 631 p.
23. Dobrydnev S.V., Kapraev G.I., Zamuruev O.V., Beskov V.S. [Peculiar Properties of Thermolysis of Hydroxycarbonate Hydrate of Nickel (II), Copper (II), Zinc (II)]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, vol. 52, no. 6, pp. 25–28.

Received 4 March 2019

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Особенности термолитиза малеатов Cu и La / М.А. Полозов, С.А. Найферт, В.В. Полозова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 39–48. DOI: 10.14529/chem190204

### FOR CITATION

Polozov M.A., Naifert S.A., Polozova V.V., Zherebtsov D.A., Sakthidharan C.P., Merzlov S.V., Avdin V.V. Features of Thermolysis of Cu and La Maleates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 2, pp. 39–48. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190204