

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.7

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2021 г. Д. А. Жеребцов^{а,*}, С. А. Найферт^а, М. А. Полозов^а, Р. С. Морозов^а

^а Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

*e-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 24.05.2021 г.

Исследовано влияние строения 25 ароматических соединений на морфологию углерода, образующегося из них в условиях нагревания в инертной атмосфере до температуры 970°C. Для ряда продуктов методом адсорбции азота определена удельная площадь поверхности, составившая 28–48 м²/г. Для нескольких ароматических соединений продемонстрировано образование углерода без прохождения стадии плавления. Тем не менее, рентгенофазовый анализ подтвердил образование во всех случаях только аморфного углерода и только в двух случаях – незначительной примеси графита в аморфном углероде. Термолиз ряда соединений исследован методом синхронного термического анализа. Показано, что более медленное проведение нагревания при термолизе может на десятки градусов снизить температуры превращений и даже сменить характер термолиза.

Ключевые слова: ароматические соединения, углерод, термолиз

DOI: 10.31857/S0044453721120232

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы отличаются широким спектром свойств, зависящих от их строения. Кристаллические формы углерода в настоящее время ограничены алмазом (а также его гексагональной модификацией – лонсдейлитом), графитом, а также несколькими фуллеренами. Однако еще в первой половине 20-го века были предложены гипотетические структуры новых углеродных материалов [1]. Позднее нобелевский лауреат в области квантовой химии Роальд Хоффман предложил структуры тетрагональных форм углерода, в которых упорядоченно расположены атомы углерода, имеющие только sp^2 - или попеременно sp^2 - и sp^3 -гибридизацию орбиталей [2, 3]. Подобные структуры стали излюбленным объектом расчетов квантовых химиков [4], однако ни одна из таких структур до сих пор не получена экспериментально. Современные тенденции химии, нацеленные на органическую электронику, привели к открытию планарных и линейных углеродных материалов, кристаллических полимеров, получаемых полимеризацией кристаллических диацетиленовых мономеров [5], в том числе – графеновых нанолент, получаемых при термолизе в диапазоне 400–600°C кристаллов диацетиленовых соединений [6].

Термолиз ряда полимеров (фенолформальдегидных и фурановых смол, поливинилхлорида, поливинилиденфторида, поливинилового спир-

та, целлюлозы и пр.) способен приводить к образованию аморфного углерода. Из них фенолформальдегидные смолы благодаря способности образовывать жесткие сетчатые полимеры, хорошо сохраняющие форму при термолизе, и разлагаться с высоким выходом углерода (60–65%) и сравнительно малой усадкой (19–22%), широко применяются при изготовлении стеклоуглеродных изделий (тиглей, чашек, электродов, труб и пр.). Термолиз некоторых пеквов, являющихся многокомпонентной смесью тяжелых полициклических ароматических соединений, приводит к образованию графита. Во всех случаях интенсивное протекание поликонденсационных реакций, приводящих к образованию стеклоуглерода (СУ) или графита, приходится на интервал 400–500°C.

Следует ожидать, что увеличение температуры плавления кристаллических полициклических ароматических соединений до 500°C (происходящем, например, при увеличении числа циклов в молекуле) приведет к началу разложения (например, путем дегидроконденсации) такого соединения еще в твердом состоянии. Это могло бы привести к образованию углерода, сохраняющего в структуре основные черты структуры молекулярного кристалла исходного соединения.

Исследования термолиза коронена и дикоронилена показали, что первый плавится при 427°C, а второй разлагается, не переходя в расплавленное состояние, однако оба при температурах выше 550°C образуют аморфный углерод

[7]. Ранее для дикорониленна сообщалось о карбонизации в твердом состоянии (без плавления) при медленном нагревании ($1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 1000°C) или с плавлением около $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$ при быстром нагревании (1 мин до 1000°C), с образованием в обоих случаях кокса, имеющего определенную упорядоченность по данным оптической поляризационной микроскопии [8], однако авторы не приводят дифрактограмм продуктов в поддержку своего предположения об их графитоподобной структуре.

Напротив, исследования продуктов термолиза изовиолантрона и гексаиодбензола [1], а также современные исследования продуктов термолиза различных металлоорганических каркасов [9] или карбоксилатов металлов [10, 11] показывают образование лишь рентгеноаморфного углерода. Авторы, получившие при 600°C графеновые наноленты, также не сообщают о том, образуется ли из них графит при более высоких температурах [6].

В предлагаемой работе на примере 24 кристаллических ароматических соединений проведено исследование процесса их термолиза в инертной атмосфере до $700\text{--}1100^{\circ}\text{C}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термолиз проведен двумя методами: нагреванием в муфельной печи (основная серия из 23 веществ) и в печи синхронного термоанализатора (13 веществ). В качестве исходных веществ для термолиза использовались кристаллические ароматические соединения, используемые как кубовые красители, ряд ароматических индикаторов, а также нефтяной пек (табл. 1, рис. S1).

Термолиз в муфельной печи проведен в засыпке из древесного угля, в общем для всех образцов контейнере из корунда, содержавшем 22 тигля с индивидуальными твердыми ароматическими соединениями — красителями и индикаторами массой $50\text{--}150\text{ мг}$ (в табл. 1 первые 22 номера). Нефтяной пек как смесь полициклических ароматических углеводородов был обработан отдельно согласно аналогичной, но в два раза более медленной процедуре. Такой способ термообработки гарантировал восстановительную атмосферу вокруг образцов, состоящую прежде всего из азота, CO_2 , CO , H_2 , паров воды и других продуктов разложения органических соединений.

Нагрев муфельной печи проводился по схеме: от 20 до 600°C за 50 ч ($0.2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), затем от 600 до 970°C за 2 ч , после чего следовало отключение и охлаждение с печью.

Второй метод термолиза заключался в нагревании ряда образцов (прежде всего тех, которые не имели признаков плавления после термолиза в муфельной печи) массой $5\text{--}8\text{ мг}$ в печи синхронного термоанализатора Netzsch 449C Jupiter.

В данном случае нагрев проводился до $600\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере аргона, с одновременной записью кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для термоанализа технических кубовых красителей они предварительно очищались перекристаллизацией или сублимацией, благодаря чему повышали свою чистоту как минимум до химически чистых. В табл. 1 чистота “техн.” относится к термолизу в муфельной печи, а “х.ч.” — к термолизу в печи термоанализатора.

Морфология полученных образцов была исследована на увеличениях до $\times 20000$ крат методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Jeol JSM-7001F. Для рентгенофазового анализа продуктов термолиза использовался порошковый рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV. Несколько образцов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе поверхности и пористости ASAP 2020.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все вещества при термолизе в муфельной печи дали большое количество углерода, от 34 до 81 мас. \% (табл. 2). Оптическая микроскопия позволила выявить образцы с явными признаками плавления (мениск, капли, пена стеклоуглерода) и образцы, сохранившие после термолиза порошкообразное состояние или форму игольчатых кристаллов (табл. 2). При осмотре в оптический микроскоп образцы с номерами **1–10** и **17, 19–22** — сыпучие порошки. Образцы **11–16** — более или менее сильно оплавлены: **12** и **16** имеют вид пены из крупных тонкостенных пузырей; **11, 13** и **14** — вид пены из средних тонкостенных пузырей, **15** и **18** — оплавился и спекся, образовав механически прочную пену из мелких пузырей. Образец **13** отстал от стенок тигля легко, обнажив белый корунд, что означает слабую адгезию образца к корунду и его сильную усадку. Поскольку усадка коррелирует с потерей массы, для образца **13** это хорошо подтверждается (табл. 2). Кроме видимых в микроскоп признаков плавления, доказательством образования жидкой фазы при нагревании является наличие пика плавления на кривой ДСК (рис. S2, табл. 2).

Морфология образцов была исследована на увеличениях до $\times 50000$ крат для выявления признаков плавления (рис. 1). Образцы **1–10, 17, 19–22**, прошедшие медленное нагревание в муфельной печи, в большинстве не имеют признаков плавления ни по данным оптической, ни по данным электронной микроскопии. Морфология частиц этих образцов после термолиза в муфельной печи совпадает с морфологией частиц исходных материалов. Например, технические кубовые красители производятся в форме гранул (иногда пористых) диаметром $5\text{--}50\text{ мкм}$. Интересной

Таблица 1. Ароматические соединения, использованные для термолиза

№	Название тривиальное/номенклатурное	Брутто-формула	Чистота	Метод термолиза
1	Тиоиндиго ярко-розовый ЖД/4,4'-диметил-6,6'-дихлор-тиоиндиго	$C_{18}H_{10}O_2S_2Cl_2$	техн., "х.ч."	М, ДСК
2	Кубовый ярко-зеленый СД/Диметоксивиолантрон	$C_{36}H_{20}O_4$	техн.	М
3	Кубовый алый 2ЖД/смесь цис- и транс-перинонов	$C_{26}H_{12}O_2N_4$	техн.	М, ДСК
4	Кубовый бордо Д/цис-перинон	$C_{26}H_{12}O_2N_4$	техн., "х.ч."	М, ДСК
5	Кубовый ярко-оранжевый КХД/4,10-дибромантантрон	$C_{22}H_8O_2Br_2$	техн., "х.ч."	М, ДСК
6	Кубовый золотисто-желтый ЖХД/3,4,8,9-добензпирен-хинон-5,10	$C_{24}H_{12}O_2$	техн., "х.ч."	М, ДСК
7	Кубовый ярко-фиолетовый КД/дихлоризовиолантрон	$C_{34}H_{14}O_2Cl_2$	техн.	М, ДСК
8	Кубовый оранжевый Д/транс-перинон	$C_{26}H_{12}O_2N_4$	техн.	М
9	Кубовый ярко-голубой ЗД		техн.	М
10	Кубовый бирюзовый 2ЗД/индантрон	$C_{28}H_{14}N_2O_4$	техн.	М
11	Ксиленоловый оранжевый	$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$	"ч.д.а."	М
12	Фенолфталеин	$C_{20}H_{14}O_4$	"ч.д.а."	М, ДСК
13	Тимолфталеин	$C_{28}H_{30}O_4$	"ч.д.а."	М
14	Бромтимоловый синий	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$	"ч.д.а."	М
15	Бромфеноловый синий	$C_{19}H_{10}Br_4O_5S$	"ч.д.а."	М
16	Кристаллический фиолетовый	$C_{25}H_{30}ClN_3 \cdot 9H_2O$	"ч.д.а."	М
17	Фенилфлуорон	$C_{19}H_{12}O_5$	"ч.д.а."	М, ДСК
18	Алюминон	$C_{22}H_{23}N_3O_9$	"ч.д.а."	М, ДСК
19	Метилловый оранжевый	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$	"ч.д.а."	М, ДСК
20	Ализариновый красный S	$C_{14}H_7O_7SNa$	"ч.д.а."	М
21	Метиленовый голубой	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$	"ч.д.а."	М, ДСК
22	Конго красный	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	"ч.д.а."	М
23	Нефтяной пек	$C_{50}H_{47}N_1O_2$	техн.	М
24	1,4-Дифенил-бутадиин-1,3	$C_{16}H_{10}$	"х.ч."	ДСК
25	1,6-бис(бромгексил)-2,3-7,8-добензпирен-1,6-хинол [12]	$C_{36}H_{36}O_2Br_2$	"х.ч."	ДСК

Примечание. Метод термолиза: М – в муфельной печи, ДСК – в печи термоанализатора.

особенностью образцов **5** и **7** является рост на их поверхности в ходе термолиза заметного количества углеродных нанотрубок (рис. 1). Поскольку из перекристаллизованного образца **5**, взятого для термоанализа, трубки не образуются, можно предполагать, что причиной их появления послужила примесь железа.

При более высокой скорости нагревания в печи термоанализатора большинство образцов имеют признаки плавления, определяемые как по микроскопическим данным (рис. 2), так и по наличию пика плавления на термограмме (рис. S2). При анализе этих термограмм можно отметить, что в большинстве случаев при температурах на 20–100°C ниже точки плавления становится заметна сублимация в виде постепенного ускорения потери массы на кривой ТГ. Отметим, что сублимация в ампулах широко применяется для

выращивания монокристаллов кубовых красителей. При дальнейшем нагревании выше точки плавления процесс испарения обычно ускоряется, что отражается в виде пологого, но более быстрого снижения массы. Процессы разложения в твердой фазе и в расплаве, безусловно, также дают свой вклад в потерю массы, однако чаще они выглядят как более четкая ступень, следующая сразу за пиком плавления. Образцы **1**, **5** и **7** – единственные, которые не имеют признаков плавления ни по микроскопическим, ни по термоаналитическим данным. Характерно, что все они имеют атомы хлора или брома в ароматическом ядре.

Более подробно влияние скорости нагрева было исследовано на образцах **6**, **17**, **19** и **21**. При нагревании в термоанализаторе со скоростью 10°C/мин кристаллический фенилфлуорон плавится (рис. S2) около 437°C (данные интернет:

Таблица 2. Результаты термолиза

№	Признаки плавления* после термолиза в муфельной печи (0.2°C/мин)	Пик плавления на термограмме, °C (10°C/мин)	Остаток СУ после термолиза в печи ДСК, мас. % (°C) при 10°C/мин, "х.ч."	Остаток СУ после термолиза в муфельной печи при 970°C, мас. %	Ожидаемый остаток СУ, мас. %
1	нет	нет	38.9 (680)	59.9	48.9
2	нет	—	—	81.2	79.1
3	нет	есть, 468	55.7 (1100) [13]	64.3	69.9
4	нет	есть, 471	39.2 (680)	64.6	69.9
5	нет	нет	33.8 (1000. 10°C/мин) 28.8 (1000. 1°C/мин)	68.1	56.9
6	нет	есть, 375 (10°C/мин) есть, 377 (1°C/мин)	21.4 (1000. 10°C/мин) [14] 10.6 (1000. 1°C/мин)	74.2	86.7
7	нет	нет	63.8(1000)	78.4	77.7
8	нет	—	—	64.1	69.9
9	нет	—	—	73.4	
10	нет	—	—	73.9	75.9
11	есть	—	—	49.0	46.4
12	есть	есть, 263	37.7 (1000)	54.2	52.8
13	есть	—	—	40.6	39.0
14	есть	—	—	40.9	38.4
15	есть	—	—	36.9	34.0
16	есть	—	—	34.3	33.7
17	нет	есть, 437 (10°C/мин) есть, 414 (1°C/мин)	52.2 (1000. 10°C/мин) 30.0 (1000. 1°C/мин)	56.7	52.5
18	есть	есть, 218	31.1 (1000)	40.3	48.2
19	нет	есть, 369** (10°C/мин) есть, 329** (1°C/мин)	26.7 (1000. 10°C/мин) 20.6 (1000. 1°C/мин)	69.7	38.8
20	нет	—	—	38.1	35.3
21	нет	есть, 175 (10°C/мин) есть, 157 (1°C/мин)	44.9 (1000. 10°C/мин) 34.6 (1000. 1°C/мин)	52.3	38.6
22	нет	—	—	60.1	50.2
23	есть	—	55 (800) [15]	77	86.6
24	—	есть, 88	29.1 (900)	—	95.0
25	—	есть, 291	47.7 (1100)	—	43.6

* Признаки плавления после термолиза в муфельной печи по данным оптической и электронной микроскопии.

** — Экзотермический пик.

выше 300°C), последствия чего наблюдаются как невооруженным глазом, так и с помощью микроскопии (рис. 2). После нагревания до 406°C и выдержки при этой температуре в течение 2 ч кристаллы приобретают черный цвет, образец теряет значительную часть массы, а порошковая дифрактограмма приобретает вид гало со следами рефлексов фенилфлуорона. По соотношению площади гало и рефлексов фенилфлуорона можно оценить оставшееся количество последнего в таком образце как 10–20 мас. %. Если после такой термообработки образец далее нагревается от 406

до 500°C со скоростью 0.5°C/мин, и далее до 1000°C со скоростью 10°C/мин, то признаки плавления на термограмме отсутствуют, а электронная микроскопия подтверждает сохранение внешней формы игольчатых кристаллов фенилфлуорона в виде оболочки, наполненной углеродным материалом. Отличительной особенностью является наличие текстуры из рыхлых углеродных слоев толщиной менее 100 нм внутри разрушившихся кристаллов (рис. 1). Данные слои, расположенные поперек длинной оси иголок, позволяют заключить, что в случае фенил-

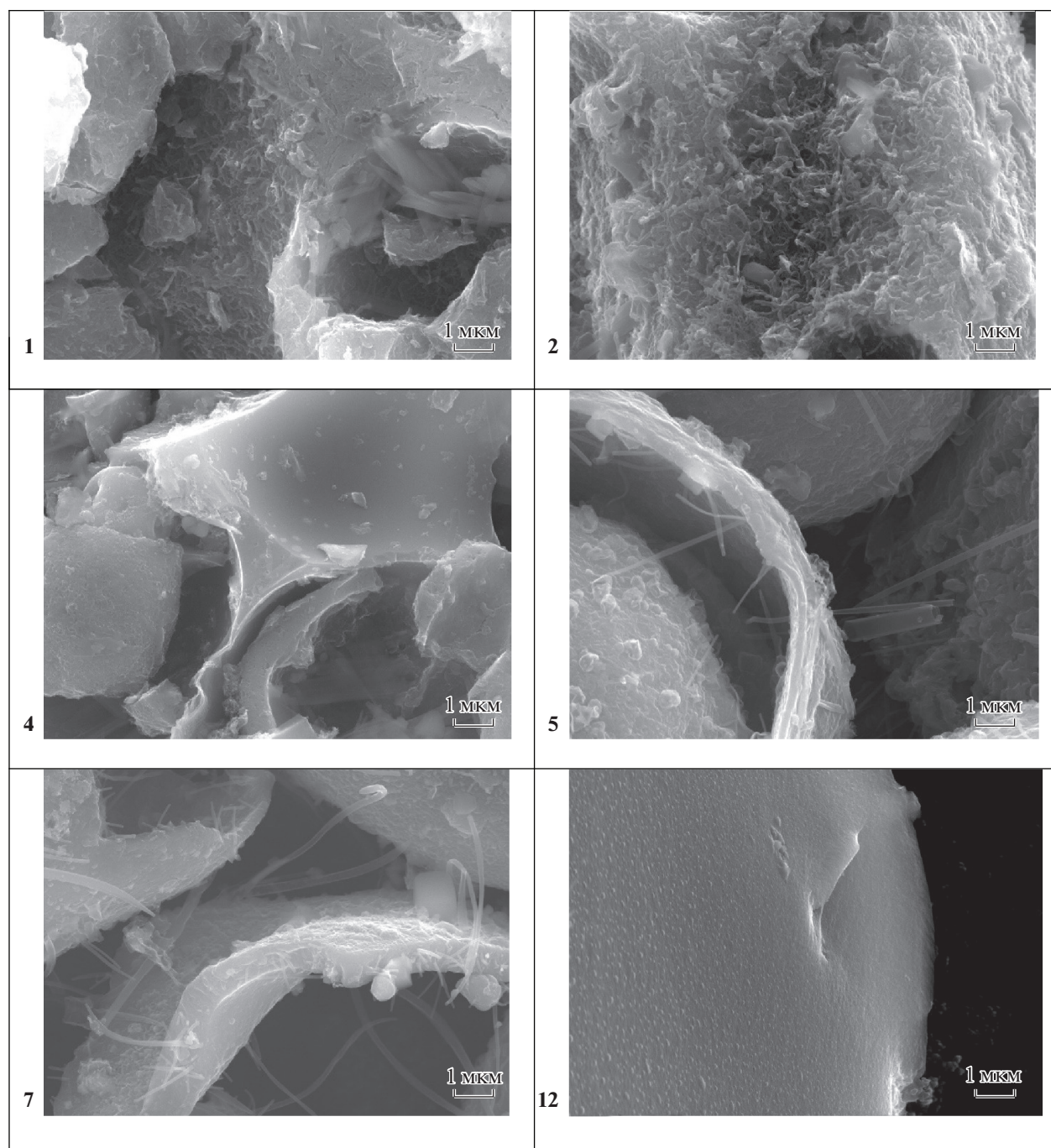


Рис. 1. Морфология углеродных материалов после термолитза в муфельной печи при скорости $0.2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Номер соответствует табл. 1. Изображения образца **17** приведены как в режиме вторичных, так и отраженных электронов.

флуорона соседние молекулы все-таки имели определенное доминирующее направление конденсации с соседними молекулами. Тем не менее, продукт термолитза рентгеноаморфен и не имеет на дифрактограмме рефлексов (рис. 3), что означает отсутствие кристаллической упорядоченности в упаковке атомов углерода уже на расстояниях $0.5\text{--}1\text{ нм}$. Факт сублимации заметной части исходного образца подтверждается характерным пятном стеклоглуглерода, сформированным на

внутренней стороне крышки тигля термического анализа вблизи вентиляционного отверстия.

Образец **17**, наряду с **5** и **21**, также имеющими развитую пористость по данным электронной микроскопии после термолитза в муфельной печи, были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (рис. 4). Удельная площадь поверхности, рассчитанная методом ВЕТ, составила заметные величины: 35.5 , 48.4 и $28.3\text{ м}^2/\text{г}$ для образцов соответственно **5** (кубовый ярко-оранже-

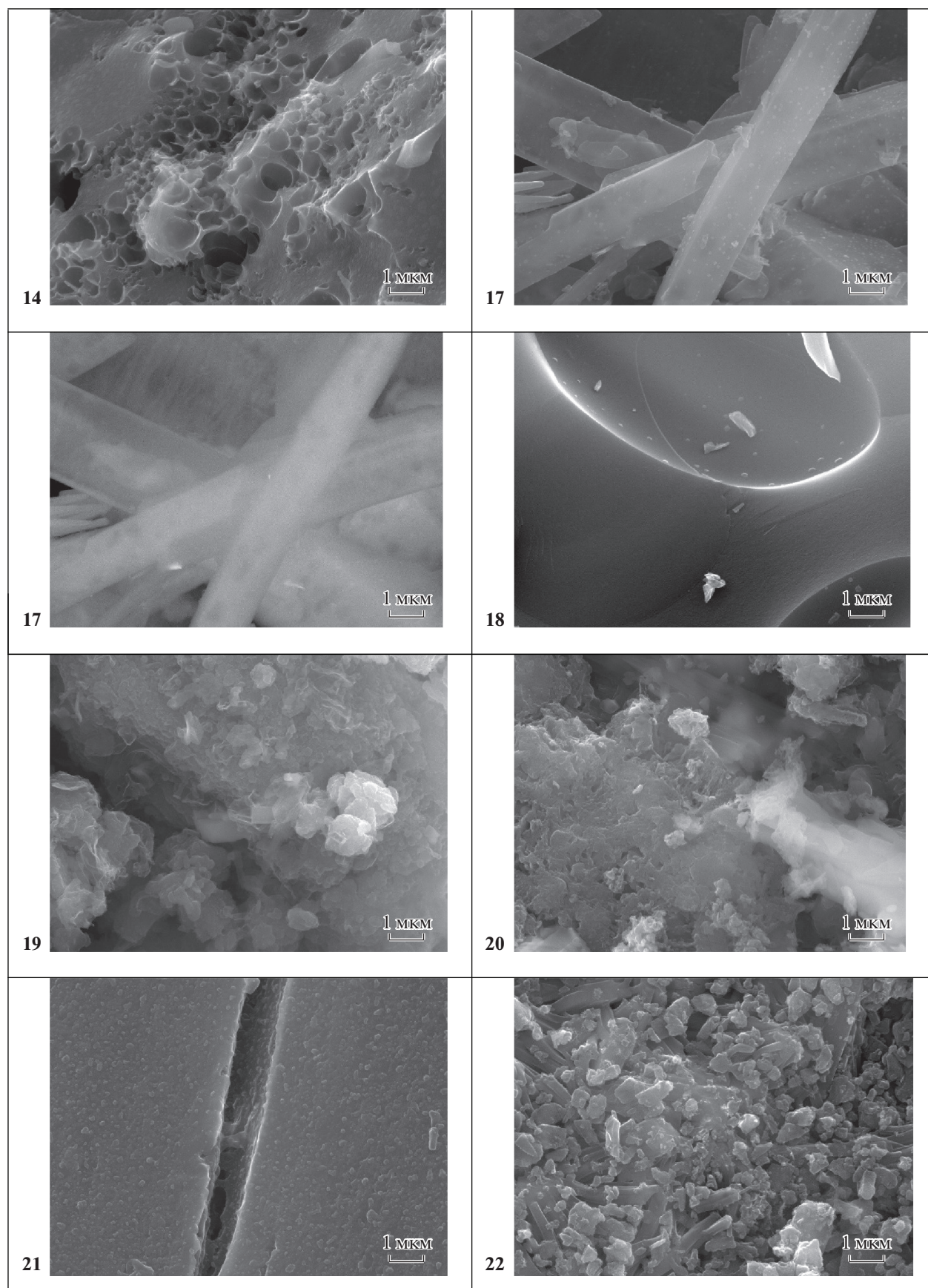


Рис. 1. Окончание

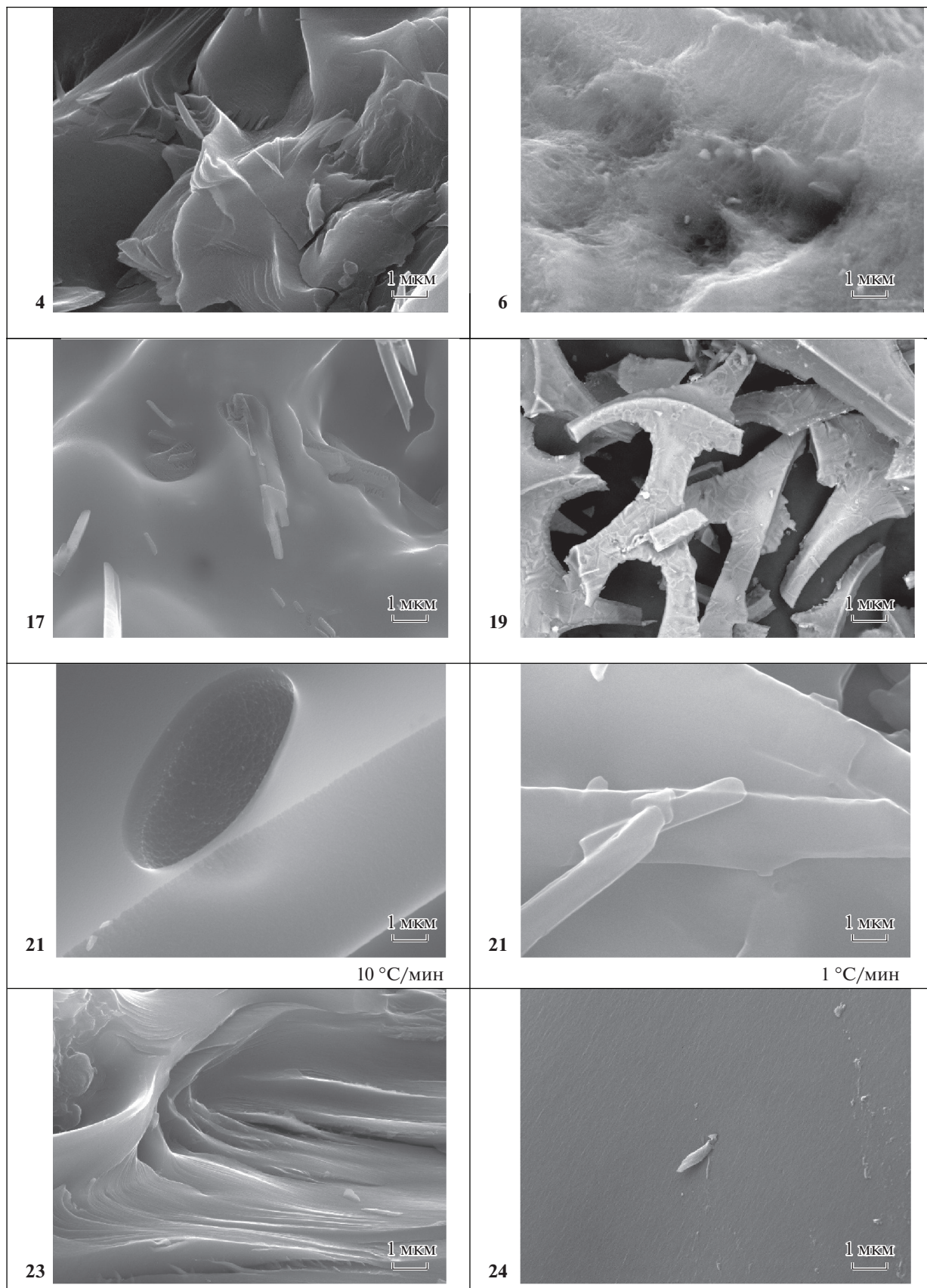


Рис. 2. Морфология углеродных материалов после термолитза в печи термоанализатора при скорости 10°С/мин. Номер соответствует табл. 1. Подавление процесса плавления на скорости 1°С/мин показано на примере образца **21**.

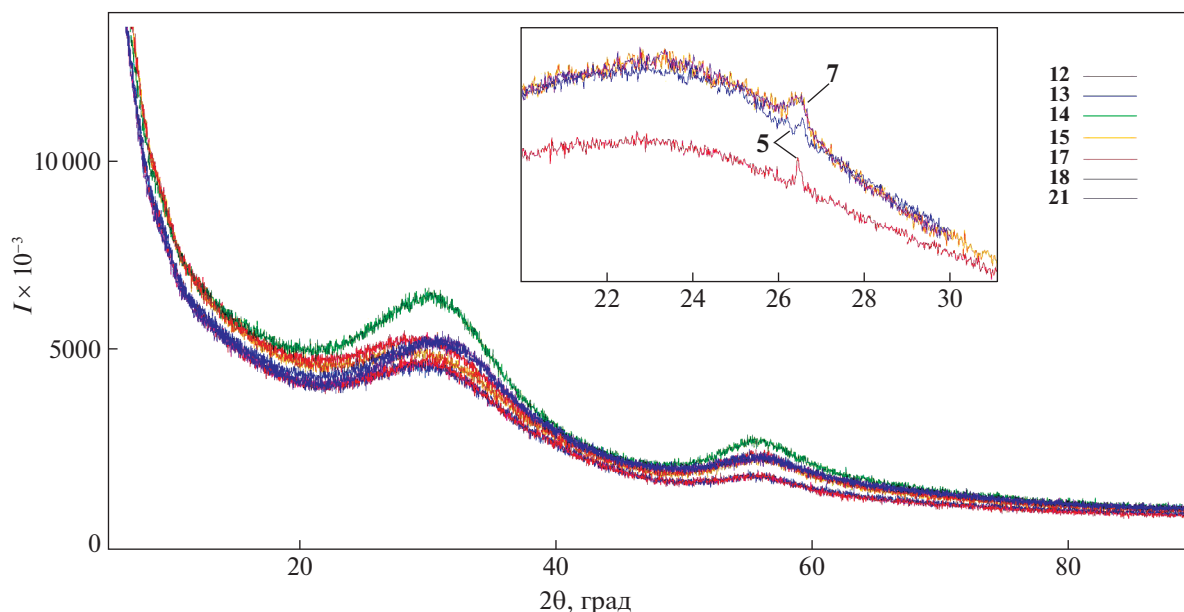


Рис. 3. Типичные дифрактограммы продуктов термоллиза в муфельной печи. Образцы 12–15, 17, 18, 21. На врезке – пик графита в образцах 5 и 7.

вый КХД), 17 (фенилфлуорон) и 21 (метиленовый голубой). Из формы изотерм адсорбции следует, что в образцах почти нет микропор. Таким образом, структура полученных материалов ближе к СУ, чем к активированным углям.

Образец 19 (метилоранж), так же, как образец 17, продемонстрировал плавление с разложением при нагревании в печи термоанализатора (10 или 1°C/мин) и отсутствие плавления при более медленном нагревании в муфельной печи (0.2°C/мин). Интересной особенностью термоллиза метилоранжа при нагревании со скоростью 1–10°C/мин является образование пористой открытой углеродной сетки, являющейся следстви-

ем вспенивания образца (рис. 2). Причиной такой морфологии, по-видимому, является выделение азота при разложении диазо-группы. Процесс разложения начался непосредственно при начале плавления, что отразилось на термограмме как отсутствие эндотермического пика плавления и наличие только экзотермического пика реакции разложения (рис. S2).

Образец 21 (метиленовый голубой) при нагревании в печи термоанализатора со скоростью 10°C/мин полностью расплавился, однако при 1°C/мин наиболее мелкие кристаллы не претерпели плавления (более половины образца), а при еще более медленном нагревании в муфельной печи (0.2°C/мин) даже крупные кристаллы не плавилась. Такое поведение образцов 17 и 21 позволяет предположить, что процесс термоллиза начинается с поверхности кристаллов и постепенно продвигается внутрь. Если скорость удаления из глубины кристалла путем диффузии малых молекул-осколков (воды, бензола и пр.) выше скорости их образования, то жидкой фазы с их участием не образуется и кристалл не плавится. Похожее поведение характерно для кристаллогидратов многих солей, которые могут быть обезвожены при медленном нагревании без плавления, но плавятся при быстром нагревании. Пример одновременного присутствия расплавленного и нерасплавленного материала можно видеть на примере фенилфлуорона, нагревавшегося со скоростью 10°C/мин и метиленового голубого, нагревавшегося со скоростью 1°C/мин (рис. 2).

Особенностью термоллиза дифенилдиацетилена (образец 24) является его полимеризация в

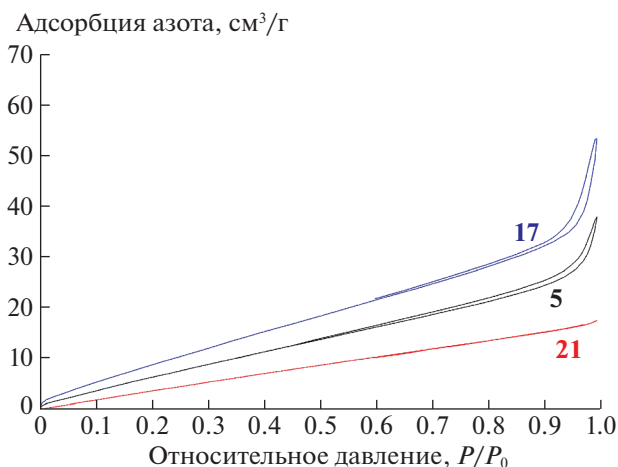


Рис. 4. Изотермы адсорбции образцов 5, 17 и 21 после термоллиза в муфельной печи.

расплаве в диапазоне 150–300°C, сопровождающаяся выделением тепла (рис. S2).

Рентгенофазовый анализ продуктов термолиза почти во всех случаях подтвердил формирование только рентгеноаморфного СУ (рис. 3). Тем не менее, в образце **5**, нагретом в печи термоанализатора, можно различить слабый, но узкий рефлекс около $26.5^\circ 2\theta$, который можно отнести к графиту. Столь же слабый, но более широкий пик графита заметен и в образце **7**. В обоих случаях количество графита находится на грани обнаружения и составляет не более 1 мас. %.

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что на высокий выход углеродного остатка влияют три фактора. Прежде всего это высокое число атомов углерода по отношению к другим элементам и наличие особенностей структуры, обеспечивающих молекулам легкую способность к поликонденсации. Во-вторых, заметное влияние на выход углеродного остатка оказывает скорость нагревания, что связано с разной скоростью процессов сублимации (испарения) и поликонденсации. Аналогичное влияние на сублимацию и испарение имеет масса навески. И, в-третьих, это чистота вещества.

К особенностям структуры молекул можно отнести наличие гидроксильных, аминогрупп и галогенов, которые при сравнительно низких температурах способны к отрыву от основной молекулы, инициируя ее конденсацию с соседними молекулами. Например, в образце **1** после нагревания в атмосфере аргона до $\sim 400^\circ\text{C}$ содержание хлора относительно исходного снижается в 4 раза, серы на 20%, а кислород еще полностью остается в материале. Таким образом, поликонденсация в твердой фазе с отделением HCl является в случае образца **1** основной причиной образования СУ без промежуточного этапа плавления вещества. Примером отсутствия поликонденсации с отделением HBr может служить образец **25**. В последнем случае снижение массы в жидкой фазе протекает практически одним этапом при относительно низкой температуре 230–440°C с потерей около –37 мас. %, что может соответствовать отделению двух алифатических бромгексильных радикалов. Найденный остаток после 1000°C удовлетворительно совпадает с предположением о формировании СУ только из атомов углерода ароматического ядра.

В большинстве случаев термограммы демонстрируют один этап потери массы, либо непрерывную потерю массы без выраженных ступеней, что не позволяет однозначно интерпретировать протекающие реакции. Тем не менее, образцы **5**, **18**, **19**, **21**, **24** отличаются относительно четкими ступенями, которые можно связать с отделением определенных групп и молекул.

Для дибромантантрона **5** можно предположить как конечное состояние переход в твердый углеродный остаток всех 22 атомов ароматического ядра, при этом бром, кислород и водород отделяются как HBr, H₂O, H₂, а потеря составит –43.1 мас. %. Измеренная потеря массы при 1000°C составила 66.2 мас. % при скорости нагревания 10°C/мин и 71.2 мас. % при скорости нагревания 1°C/мин, что значительно выше ожидания. Первый, сравнительно низкотемпературный этап потери массы **5** можно отнести не только к разложению, но и к сублимации (так же, как для **1** и некоторых других). Тогда при скорости нагревания 10°C/мин успевает сублимировать и разложиться 14.0 мас. % к 315°C, а при 1°C/мин – 9.3 мас. % к 300°C. Выше этой температуры происходит остановка потери массы, что может быть связано с поликонденсацией с отделением одной молекулы воды, параллельно с сублимацией. Для отделения одной молекулы воды потеря массы составит –3.9 мас. %. Не исключен вариант полимеризации с раскрытием двойной связи карбонильной группы как причины прекращения сублимации. Атомы брома до 315°C не отделяются от молекул красителя, так как для отделения всего одной молекулы HBr потеря массы составила бы 17.4 мас. %, что намного больше наблюдаемых величин.

Вероятнее всего, отделению бромоводорода соответствует второй этап термолиза: 315–530°C при скорости нагрева 10°C/мин и 300–490°C при скорости нагрева 1°C/мин. Именно на этом этапе теряется основная часть массы, что должно соответствовать при отделении двух молекул HBr – 34.9 мас. % (найденно –39.5 и –42.3 мас. % при 10 и 1°C/мин соответственно). Внести ясность в механизм термолиза смогла бы, например, масс-спектрометрия выделяющихся газов. Кроме того, представляет интерес провести термолиз до 315°C, после чего исследовать продукт методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и элементного анализа.

Величина потери массы соединения **18** (алюминон) в жидком состоянии при 200–330°C (найденно –32.4 мас. %) близко к потере, рассчитанной для случая отщепления трех ионов аммония в форме аммиака и трех карбоксильных групп в форме CO₂ (–38.7 мас. %).

Для соединения **19** (метилоранжевый) потеря массы на первой стадии почти не зависит от скорости: –21.8 и –21.5 мас. % при 10 и 1°C/мин соответственно (до 390 и 355°C). Очевидное предположение об удалении азо-группы в форме N₂ соответствует потере только 8.6 мас. %. Следует предположить, что одновременно с этим процессом протекает отщепление диметиламина, что приведет к потере –22.3 мас. %. В качестве конечного продукта при 1000°C можно предполагать образование Na₂S₂ и углерода из 12 аромати-

ческих углеродных атомов. Такой модели соответствует потеря -39.2 мас. %, однако реальная потеря равна -73.3 и -79.4 мас. % при 10 и $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ соответственно. Образованию Na_2S_2 и углерода из 6 ароматических углеродных атомов соответствует потеря -61.2 мас. %, что уже ближе к экспериментальному значению.

Для **21** (метиленовый голубой) можно предположить переход в твердый углеродный остаток 12 атомов ароматического ядра, при этом хлор, сера, азот, вода и водород отделятся как HCl , H_2S , диметиламин, N_2 , H_2O , H_2 , а потеря составит -61.4 мас. %. Измеренная потеря массы при 1000°C вполне с этим согласуется: 55.1 мас. % при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и 65.4 мас. % при скорости нагревания $1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Соединение **24** (1,4-дифенил-бутадиин-1,3 или дифенилдиацетилен) в жидком состоянии при 88 – 310°C испаряется (-46.4 мас. %) и полимеризуется, о чем свидетельствует остановка потери массы около 310°C . Вопреки ожиданиям, данный полимер, в отличие от других диацетиленов [6], имеет еще одну большую ступень потери массы около 310 – 610°C , равную -16.2 мас. %.

При расчете ожидаемого остатка СУ (табл. 2) предполагалось, что после нагревания до высоких температур (например, до 2000°C) все ароматические атомы углерода исходных молекул останутся в углеродном остатке, а все остальные атомы удалятся в форме безуглеродных молекул: H_2O , HCl , HBr , H_2S , N_2 , NH_3 . Метильные группы образца **1** при этом предположительно удаляются в форме метана и этана.

Сублимация из твердой фазы и испарение расплава являются конкурирующими с поликонденсацией процессами. При медленном нагревании в муфельной печи кубовых красителей технической чистоты выходы углерода оказываются выше, чем при сравнительно быстром нагревании очищенных красителей в печи термоанализатора (табл. 2). В печи термоанализатора снижение скорости нагревания с 10 до $1^\circ\text{C}/\text{мин}$, наоборот, приводит к существенному снижению выхода углерода из-за сублимации малых навесок при сравнительно низких температурах, когда конденсация еще слабо развилась. Увеличение массы навески в муфельной печи до 50 – 150 мг приводит к тому, что выход углерода возрастает, поскольку скорость уноса пара вещества в случае малых навесок дает более заметный вклад.

Хорошим примером конкуренции процессов испарения и поликонденсации является пек. Термограммы пеков при 0.5 и $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере азота при давлении 1 атм показывают, что их более медленное нагревание приводит к более низкому выходу кокса [15] за счет испарения относительно более летучих компонентов ниже 400°C . Напротив, увеличение давления азота до 55

атм в процессе нагревания подавляет испарение этих компонентов и увеличивает выход кокса за счет их вступления в реакции поликонденсации.

Поликонденсация может проходить в твердом кристалле при температурах ниже его температуры плавления (образец **1**, **5**, **17** – по данным термического анализа).

Как было отмечено в [13], на более высокий выход углерода может влиять чистота исходного соединения – более чистое вещество при нагревании в большей степени испаряется или сублимирует, тогда как менее чистое при тех же температурах начинает полимеризоваться из-за каталитического влияния примесей, например, железа и меди. Так, в данном исследовании кубовые красители после очистки перекристаллизацией имели намного более высокие потери при сравнительно низких температурах (за счет сублимации и испарения) в ходе термического анализа.

Проведенное исследование хорошо согласуется с ранее сообщавшимися примерами разложения полициклических ароматических углеводородов с плавлением при быстром нагревании и без плавления – при медленном нагревании [8]. При скорости нагрева 0.2 – $0.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в ряде случаев удается провести карбонизацию веществ без их плавления. В частности, это справедливо для соединений **3**, **4**, **6**, **17**, **19** и **21**, которые испытывают при нагревании со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ плавление при 468 , 471 , 375 , 437 , 369 и 175°C . Таким образом, уже в диапазоне температур 175 – 470°C активно развивается термолиз (разложение) ароматических соединений в твердой фазе. Фенолфталеин и алюминон (имеющие сравнительно низкие температуры плавления: 263 и 224°C) при скорости нагревания $0.2^\circ\text{C}/\text{мин}$ не успевают пройти термолиз в твердой фазе, так же, как и родственные по структуре соединения со сравнительно малой молекулярной массой и низкой температурой плавления. Так, по литературным данным имеют относительно низкие температуры плавления ксиленоловый оранжевый (222°C), тимолфталеин (248 – 252°C), бромтимоловый синий (200 – 208°C), бромфеноловый синий (279°C), кристаллический фиолетовый (разл. 215°C) [16–20] и, как следствие, эти соединения претерпевают разложение с плавлением даже при нагревании со скоростью $0.2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Тем не менее, даже при разложении в твердой фазе во всех исследованных случаях образуются только рентгеноаморфные продукты. По-видимому, необходимо увеличивать размер полициклических ароматических молекул до нескольких десятков сопряженных колец, чтобы избежать катастрофического коллапса молекул при разрыве связей $\text{C}-\text{H}$ с образованием радикалов C^\cdot , дальнейшей внутримолекулярной перестройки системы связей углерод-углерод и последующего хао-

тического связывания молекул и радикалов между собой в процессе конденсации в кристалле.

Проведенное исследование показало, что для многих веществ медленный нагрев со скоростью 1°С/мин приводит к частичному термолизу чистого вещества еще до начала его плавления, с появлением в системе новых веществ (продуктов разложения), что снижает измеряемую температуру плавления на 18–40°С (образцы **17**, **19** и **21**). С точки зрения корректного определения температур плавления очевидно, что следует использовать сравнительно высокие скорости нагрева, например, 10°С/мин. При низких скоростях нагрева некоторые вещества демонстрируют полный переход от плавления с разложением к разложению в твердом состоянии.

Скорость нагрева также способна сильно изменить количественные характеристики потери массы на разных этапах.

ВЫВОДЫ

Выявлены и обсуждены общие закономерности в термоллизе ароматических соединений с образованием стеклоуглерода. Малая скорость нагрева позволяет провести карбонизацию ряда веществ без их плавления, особенно, если их плавление происходит выше 370°С. Образование наноразмерной слоистой текстуры углеродного пористого остатка при разложении фенилфлуорона в твердой фазе указывает на определенное предпочтительное пространственное направление конденсации соседних молекул и позволяет считать медленный термоллиз тяжелых полициклических ароматических соединений перспективным методом получения новых кристаллических форм углерода. Термограммы нескольких широко используемых в аналитической химии соединений получены впервые и представляют интерес для практики. Разногласия в справочных данных о температурах плавления веществ и характере их термоллиза могут быть вызваны в значительной мере разными скоростями нагрева, поэтому авторам желательно указывать эту скорость вместе с температурой плавления.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 20-33-90094 (С.А. Найферт) и № 20-33-90095 (М.А. Полозов)), элементный и фазовый анализы и микроскопические исследования проводились в научно-образовательном центре “Нанотехнологии” ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gibson J., Holohan M., Riley H.L. // J. Chem. Soc. 1946. P. 456.
<https://doi.org/10.1039/JR9460000456>
2. Hoffmann R., Hughbanks T., Kertesz M., Bird P.H. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4831.
3. Bucknum M.J., Hoffmann R. // J. Am. Chem. Soc. V. 116. 1994. P. 11456.
4. Belenkov M., Greshnyakov V.A. // Physics of the Solid State. 2015. V. 57 (6). P. 1253.
5. Li Q.Y., Yao Y.F., Qiu G. et al. // Chinese Science Bulletin. 2016. V. 61 (24). P. 2688.
<https://doi.org/10.1360/N972016-00462>
6. Jordan R.S., Li Y.L., Lin C.-W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 15878.
7. Talyzin A.V., Luzan S.M., Leifer K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 13207.
<https://doi.org/10.1021/jp2028627>
8. Boenigk W., Haenel M.W., Zander M. // Fuel. 1995. V. 74 (2). P. 305.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)92671-R](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)92671-R)
9. Wu H.B., Lou X.W. // Sci. Adv. 3. 2017. eaap9252 (16 p.)
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aap9252>
10. Полозов М.А., Найферт С.А., Полозова В.В. и др. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 2. С. 39.
11. Sakthi Dharan C.P., Polozov M.A., Polozova V.V. et al. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 7. P. 1311.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420070250>
12. Жеребцов Д.А., Найферт С.А., Полозов М.А. и др. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2017. Т. 9. № 4. 41–46.
<https://doi.org/10.14529/chem170406>
13. Zherebtsov D.A., Schmidt M.U., Niewa R. et al. // Acta Cryst. 2019. B. 75. P. 384.
<https://doi.org/10.1107/S2052520619003287>
14. Zherebtsov D.A., Nayfert S.A., Polozov M.A. et al. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 7. P. 1110.
<https://doi.org/10.1134/S1063774518070283>
15. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
16. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1: Абл-Дар. 623 с.
17. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2: Даф-Мед. 671 с.
18. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц (зам. гл. ред. Н.С. Зефирова, Н.Н. Кулов). М.: Большая российская энциклопедия, 1992. Т. 3: Мед-Пол. 639 с.
19. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. Н.С. Зефирова. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т. 4: Пол-Три. 639 с.
20. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. Н.С. Зефирова. М.: Большая российская энциклопедия, 1998. Т. 5: Три-Ятр. 783 с.