ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 850–859

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183: 541.2: 544.169

МЕХАНИЗМ ТЕРМОЛИЗА ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБОКСИЛАТОВ МАГНИЯ

© 2023 г. С. А. Найферт[a], Д. А. Жеребцов[a,*], Д. А. Учаев[a], Р. С. Морозов[a], К. Р. Смолякова[a], Е. М. Орлова[a], А. А. Панькова[a], А. Л. Шарова[a]

[a]ФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080, Россия

**e-mail: zherebtsov_da@yahoo.com*

Поступила в редакцию 26.07.2022 г.
После доработки 09.11.2022 г.
Принята к публикации 15.12.2022 г.

При комнатной температуре и при кипении водного раствора в реакции ионного обмена получены соответственно черно-красная и оранжевая формы перилен-3,4,9,10-тетракарбоксилата магния. При нагревании обеих форм в аргоне до 500°C они обратимо теряют 19–27 мас. % кристаллизационной воды, а продукты приобретают черный цвет. Результаты рентгенофазового анализа указывают при этом на сохранение слоистой структуры, что подтвердила просвечивающая электронная микроскопия. Выдержка во влажной атмосфере приводит к регидратации и восстановлению исходной структуры. Термолиз в аргоне до 1000°C приводит к образованию композита из наночастиц MgO в матрице из пористого стеклоуглерода. Устойчивость перилентетракарбоксилатов до 500°C делает их перспективными кандидатами для получения металл-органических каркасов.

Ключевые слова: углерод, перилентетракарбоксилаты, металл-органические каркасы, термоанализ

DOI: 10.31857/S0044453723060201, **EDN:** KCONVW

Развитие химии функциональных материалов тесно связано с получением новых металл-органических каркасов (МОК) [1]. Некоторые МОК, например, перилентетракарбоксилат никеля [2], бензолтрикарбоксилат никеля [3] или азобензолтетракарбоксилат гадолиния [4] обнаружили высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения воды, а перилентетракарбоксилат иттрия – при фотокаталитическом разложении метиленового голубого [5]. Перилентетракарбоксилат магния может быть применен как биосенсор [6]. При термолизе МОК в защитной атмосфере обычно образуются композиты, состоящие из разупорядоченной углеродной пористой матрицы и наночастиц металла или его оксида [7], которые могут найти применение в электрохимических устройствах. Термолиз карбоксилатов металлов приводит к похожим композитам [8–10]. Термолиз тяжелых ароматических углеводородов [11, 12] приводит обычно к рентгеноаморфному углероду (стеклоуглероду). Получить углеродный материал, на следующий структурный мотив кристаллического ароматического соединения до сих пор не удалось.

Одним из перспективных анионов для получения МОК, способных при термолизе привести к образованию высокоупорядоченного углеродного остатка, является анион перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты $C_{20}H_8(COOH)_4$ (PTCA). Действительно, в ее структуре присутствует ядро из 20 атомов углерода, с которым связаны всего 8 атомов водорода и 4 карбоксильных группы. При термолизе последние способны удаляться в форме углекислого газа.

Ранее сообщалось о получении перилентетракарбоксилатов магния, марганца, кобальта, никеля [13], цинка [14], калия [15, 16] и скандия [17]. Калийная соль показала высокую протонную проводимость и сильную зависимость проводимости от влажности атмосферы, что делает это вещество перспективным для датчиков влажности [15]. Значительная площадь поверхности делает ряд перилентетракарбоксилатов интересными для применения в качестве адсорбентов.

Целью данной работы является исследование перилентетракарбоксилатов магния, а также механизма и продуктов их термолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза служили диангидрид перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, NaOH и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Из избытка диангидрида и водного раствора 10 мас. % щелочи был приготовлен при нагревании концентрированный раствор натриевой соли этой кислоты (около 5 мас. %). Для приготовления перилентетра-

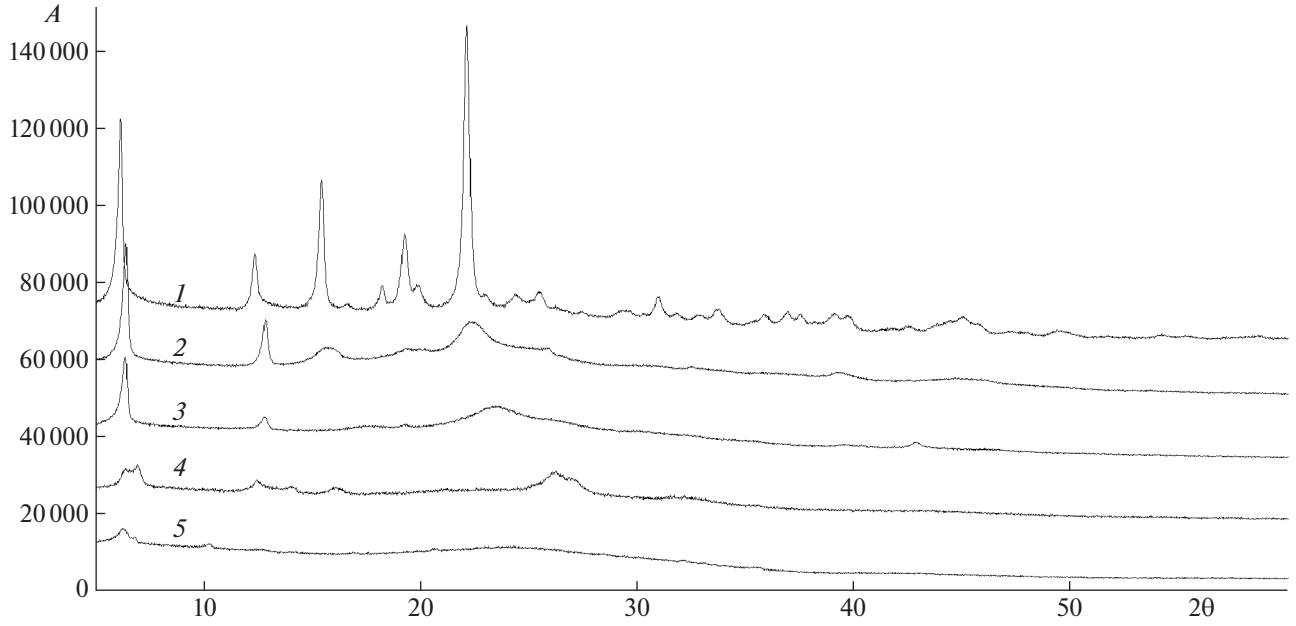


Рис. 1. Дифрактограммы соединения **2**: *1* – исходного, *2* – после 200°C в вакууме, *3* – после 500°C в аргоне; и дифрактограммы соединения **1**: *4* – исходного, *5* – после 600°C в аргоне.

карбоксилата магния было использовано два способа проведения реакции ионного обмена. В первом случае – в U-образной ячейке при медленной встречной диффузии при 25°C раствора натриевой соли перилентетракарбоновой кислоты и раствора хлорида магния. При этом рост кристаллов протекал в течение 30 суток и позволил получить игольчатые черно-красные кристаллы длиной до 1 мм. Это соединение далее обозначено как **1**. Второй способ заключался в смешении растворов натриевой соли перилентетракарбоновой кислоты и избытка раствора хлорида магния и последующем кипячении (около 100°C) оранжевого осадка, далее обозначенного как **2**.

Рентгенофазовый анализ проведен с применением порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV, на излучении CuK_α. Термический анализ выполнен на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449F1 Jupiter в атмосфере аргона или воздуха при скорости нагревания 10 K/мин. Микроскопическое исследование осуществлено на растровом электронном микроскопе Jeol JSM7001F и просвечивающем электронном микроскопе Jeol JEM2100F. Адсорбционные измерения проведены на анализаторе поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Порошковые дифрактограммы соединений **1** и **2** показали, что они имеют разную структуру (рис. 1). Важной общей отличительной чертой обоих соединений является сильный рефлекс около 6–7 град 2θ. Последующее нагревание образцов приводило к существенной потере массы и изменению дифрактограммы, однако рефлексы около 6–7 град 2θ сохранялись вплоть до нагревания до 600°C. Положения этих рефлексов можно оценить следующим образом: **2** исходного –6.16, **2** после 200°C в вакууме –6.40, **2** после 500°C в аргоне –6.38 град; **1** исходного– 6.39–6.93, **1** после 600°C в аргоне 6.29–6.78 град.

Перилентетракарбоксилаты магния, марганца, кобальта и никеля были описаны как изоструктурные оксосоли типа $H_4Mg_6(\mu_3\text{-}O)_2(C_{24}H_8O_8)_3\cdot 18H_2O$ с пространственной группой *P*6*/m* [13]. Качество кристаллов было низким, из-за чего решение структуры оказалось неполным, например, авторы не смогли определить положение протонов, кроме того, в cif-файле для этого же соединения они указали другую пространственную группу ($P\bar{3}$), а наличие одной трети недиссоциированных карбоксильных групп в формуле не согласуется с кристаллографической идентичностью всех этих групп. Перилентетракарбоксилат цинка $Zn_2(C_{24}H_8O_8)\cdot 2H_2O$ относится к группе *Pbam* и также имеет слоистую структуру [14]. В качестве примера других родственных структур можно привести перилентетракарбоксилаты калия и скандия. Их дифрактограммы, рассчитанные из данных, полученных на монокристаллах при низких температурах, имеют аналогичные положения первых (и обычно наиболее сильных) рефлексов: $K_{16}(C_{24}H_8O_8)_4\cdot 11H_2O$ 6.12 град (14.44 Å) [15], $K_4(C_{24}H_8O_8)\cdot 4EtOH\cdot 2H_2O$ 6.29 град (14.04 Å)

[16], 6.26 град (14.10 Å) $Sc_2(OH)_2(C_{24}H_8O_8)$ [17], 6.16 град (14.33 Å) $H_4Mg_6(\mu_3\text{-}O)_2(C_{24}H_8O_8)_3\cdot 18H_2O$ [13] и 6.19 град (14.27 Å) $Zn_2(C_{24}H_8O_8)\cdot 2H_2O$ [14]. Однако низкое качество дифрактограммы соединения **1** не позволяет провести его окончательную идентификацию. Для соединения **2** можно выявить совпадение положений рефлексов с $Zn_2(C_{24}H_8O_8)\cdot 2H_2O$ [14], однако для последнего известны только параметры ячейки, что не дает возможности однозначно констатировать их изоструктурность.

Причиной такого вида дифрактограмм является слоистый мотив перилентетракарбоксилатов магния, марганца, кобальта, никеля, цинка, калия и скандия (рис. 2). При этом гидрофобные слои, состоящие из периленовых остатков, чередуются с гидрофильными слоями, состоящими из карбоксилатных групп, катионов и молекул воды. Период структуры в направлении, перпендикулярном слоям, составляет величину, немного превышающую 14 Å и обусловлен прежде всего длиной аниона, располагающегося почти перпендикулярно к слою. Из сходства порошковых дифрактограмм перечисленных перилентетракарбоксилатов, как и **1**, **2** можно предполагать, что последние также имеют слоистую структуру. Косвенным подтверждением этого служит то, что при потере воды (при повышении температуры) на дифрактограммах резко снижается интенсивность рефлексов в области 15–90 град 2θ, тогда как рефлексы около 6–7 град сохранялись (а в случае **2** – сохраняется и рефлекс второго порядка от этой плоскости). Это можно объяснить разупорядочением положения анионов в пределах слоя (например, небольшим их наклоном, сдвигом или поворотом) вследствие удаления молекул воды, однако при этом толщина слоя остается практически неизменной и соответствующие ей рефлексы – сильными.

Можно отметить, что слоистый характер солей типичен для цепочечных дикарбоновых кислот, например, щелочных и щелочноземельных солей $OOC\text{-}C_nH_{2n}\text{-}COO$ (n = 2–20) [18]. В этих случаях, как и в случае перилентетракарбоксилатов, играет роль высокая прочность ионных и водородных связей, соединяющих катионы с атомами кислорода карбоксильных групп или воды. Именно эти более энергетически выгодные связи задают мотив, а неполярные углеводородные части анионов при этом вынужденно занимают оставшееся место, подобно молекулам ПАВ в пленках Лэнгмюра–Блоджетт или в лиотропных жидких кристаллах.

При выдержке в вакууме (менее 0.1 Па) при 200°C образец **2** потерял около 18% массы, однако после выдержки в течение трех суток во влажном воздухе (над 20 мас. % раствором NaCl) он вернул 14% массы. При этом дифрактограмма практически вернулась к исходному виду. Из сходства дифрактограмм образца **2** после 200°C в вакууме и после 500°C в аргоне можно полагать, что в обоих случаях происходит лишь обратимая потеря кристаллизационной воды. Высокая термическая устойчивость и обратимость потери воды делает перилентетракарбоксилаты перспективными материалами для сенсоров влажности.

Таблица 1. Измеренная и рассчитанная потеря массы и остаток, мас. %

Ожидаемый результат	Рассчитано для $Mg_3C_{24}H_8O_8(OH)_2\cdot 9H_2O$	Определено для образца **1**
Потеря H_2O	25.96	26.57
Остаток MgO	17.44	17.60

Измерение методом адсорбции азота удельной площади поверхности образца **2** после выдержки в вакууме при 200°C привело к величине около 11 м^2/г. Такая относительно небольшая площадь означает, что поры, остающиеся при удалении 18 мас. % воды слишком малы для проникновения в них молекул азота. Это может свидетельствовать о том, что структура **2** скорее всего не идентична структуре $H_4Mg_6(\mu_3\text{-}O)_2(C_{24}H_8O_8)_3\cdot 18H_2O$ [13], в которой присутствуют крупные каналы, заполненные молекулами воды в момент синтеза.

Дифрактограммы соединений **1** и **2** (рис. 1) не могут быть отнесены к одному веществу или к смеси, содержащей одно и то же вещество. О том, что это разные соединения говорит и разница их термограмм, несмотря на значительное сходство между ними (рис. 3–6). Одним из наиболее значительных различий является одностадийная для **1** и двухстадийная для **2** потеря кристаллизационной воды, что отражается как на кривой ДСК, так и на кривой ДТГ (рис. 5).

Очевидно, что ниже 500°C улетает кристаллизационная вода (18–27 мас. %), а далее потеря 55.6–68.7 мас. % обусловлена сгоранием углерода ароматической части, так что к 1000°C остается MgO (рис. 3–4). Для объяснения величин потери массы в ходе термолиза на воздухе можно предложить следующие формулы вещества (табл. 1, 2).

Таким образом, $Mg_3C_{24}H_8O_8(OH)_2\cdot 9H_2O$ – вероятная формула продукта, полученного при 25°C. Для продукта, полученного при 100°C, есть несколько вариантов (табл. 2).

По мере нагревания **2** в аргоне и потери воды и углекислого газа происходит закономерное увеличение доли магния в общем составе и снижение доли кислорода (табл. 3). К полученным значениям следует относиться как к полуколичественным результатам, так как рентгенофлуоресцентный анализ для легких элементов отличается заметной погрешностью. Можно отметить, что исходный диангидрид перилентетракарбоновой

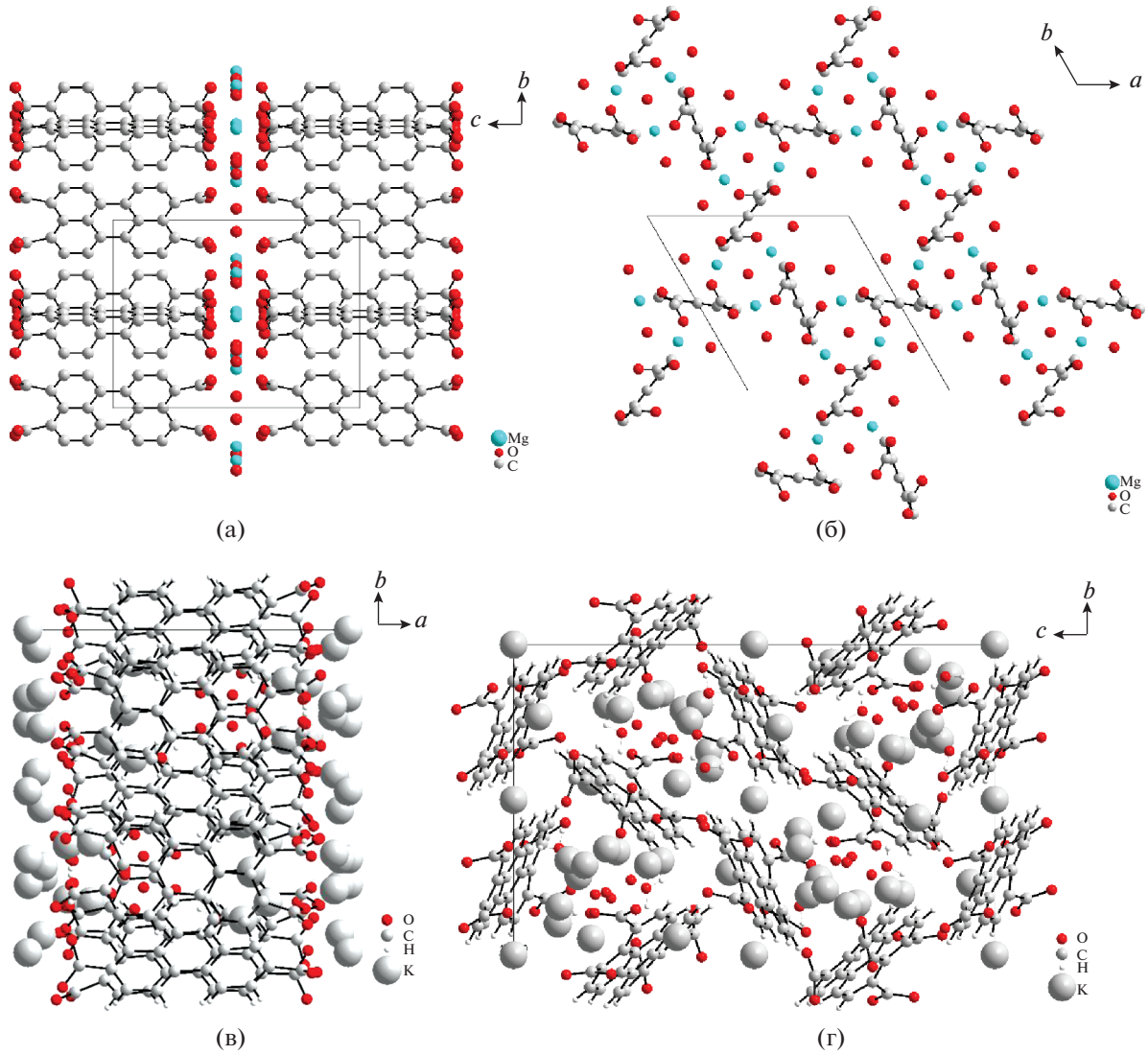


Рис. 2. Структура $H_4Mg_6(\mu_3\text{-}O)_2(C_{24}H_8O_8)_3\cdot 18H_2O$ [13] (а, б) и $K_{16}(C_{24}H_8O_8)_4\cdot 11H_2O$ [15] (в, г).

кислоты содержал следовые количества брома (технологическая примесь при синтезе), по-видимому, входящему в ароматическое кольцо. После нагревания до 1000°C в аргоне его количество резко снизилось из-за удаления в форме HBr.

Для анализа механизма стадии, протекающей при 500–700°C, проведен термический анализ карбоната магния. Он показал, что этап разложения $MgCO_3$ до MgO и CO_2 протекает с наибольшей скоростью при 450°C. Это означает, что при термолизе **1** и **2** карбонат магния не является промежуточным продуктом между безводным перилентетракарбоксилатом магния и оксидом магния. Этот вывод косвенно подтверждает проведенный термолиз **2** в аргоне при скорости нагревания 1 K/мин, который не выявил двух близко расположенных процессов в интервале 400–700°C. По результатам проведения термоана-

Таблица 2. Измеренная и рассчитанные потери массы и остаток, мас. %

Ожидаемый результат	Рассчитано для $Mg_2C_{24}H_8O_8\cdot 7H_2O$	Рассчитано для $MgC_{24}H_{10}O_7\cdot 6H_2O$	Рассчитано для $H_4Mg_6(\mu_3\text{-}O)_2(C_{24}H_8O_8)_3\cdot 18H_2O$ [13]	Определено для образца **2**
Потеря H_2O	21.04	19.33	18.21	18.88
Остаток MgO	13.46	7.21	13.59	11.47

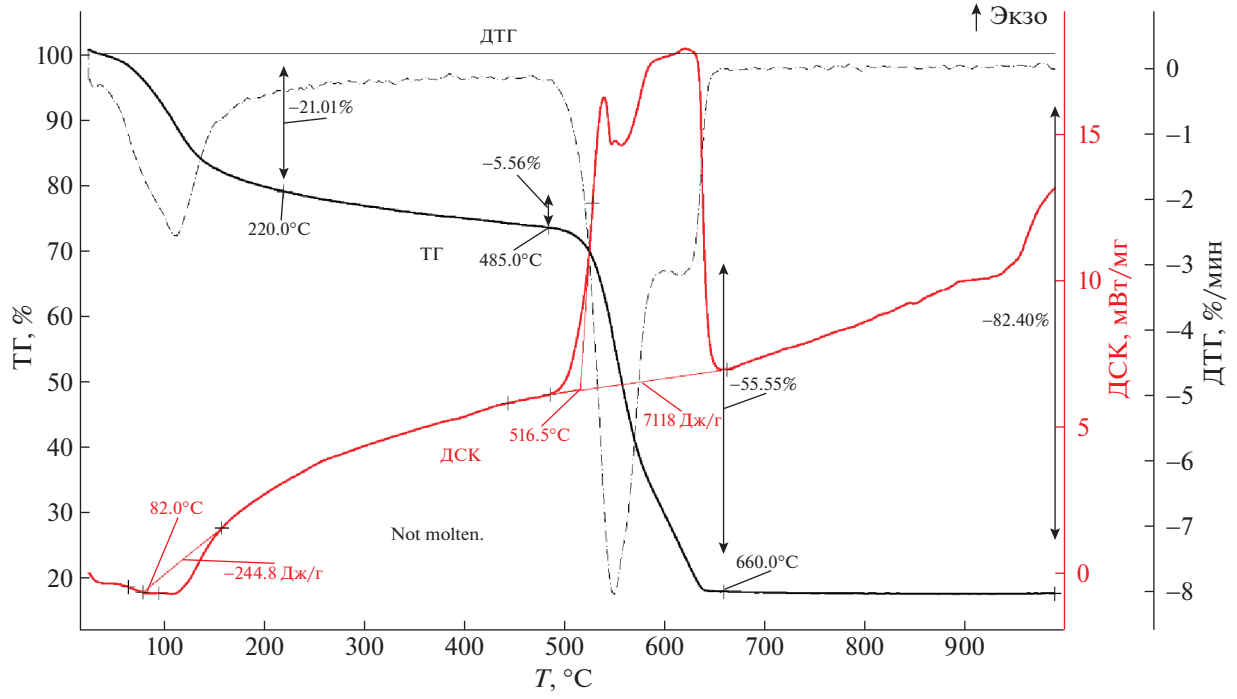


Рис. 3. Термограмма соединения **1** на воздухе.

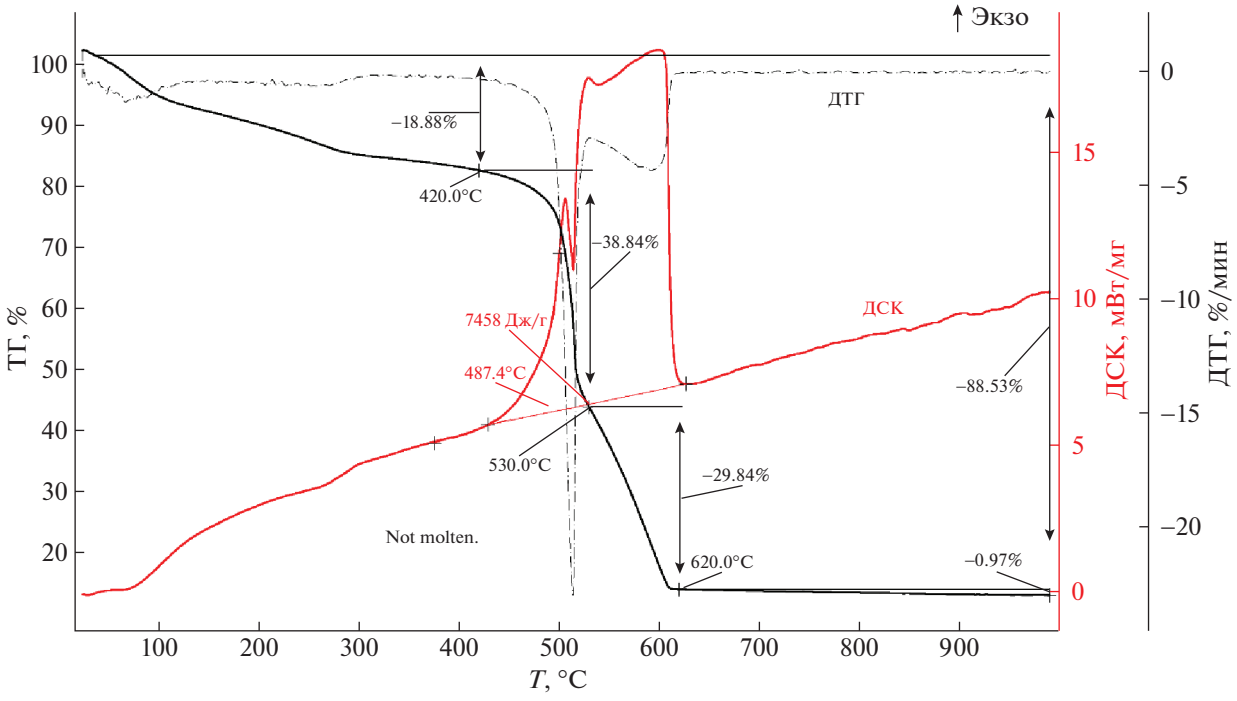


Рис. 4. Термограмма соединения **2** на воздухе.

лиза при такой низкой скорости нагревания можно утверждать, что этот этап представлен одним процессом, по-видимому, связанным с одновременным отделением всех четырех карбоксильных групп в форме CO_2.

Термограмма **2** в аргоне (рис. 6) позволяет оценить количество периленовых ядер, остающихся при термолизе в материале в форме аморфной углеродной матрицы. В продуктах нагревания до 1000°C обнаружен MgO вне зависи-

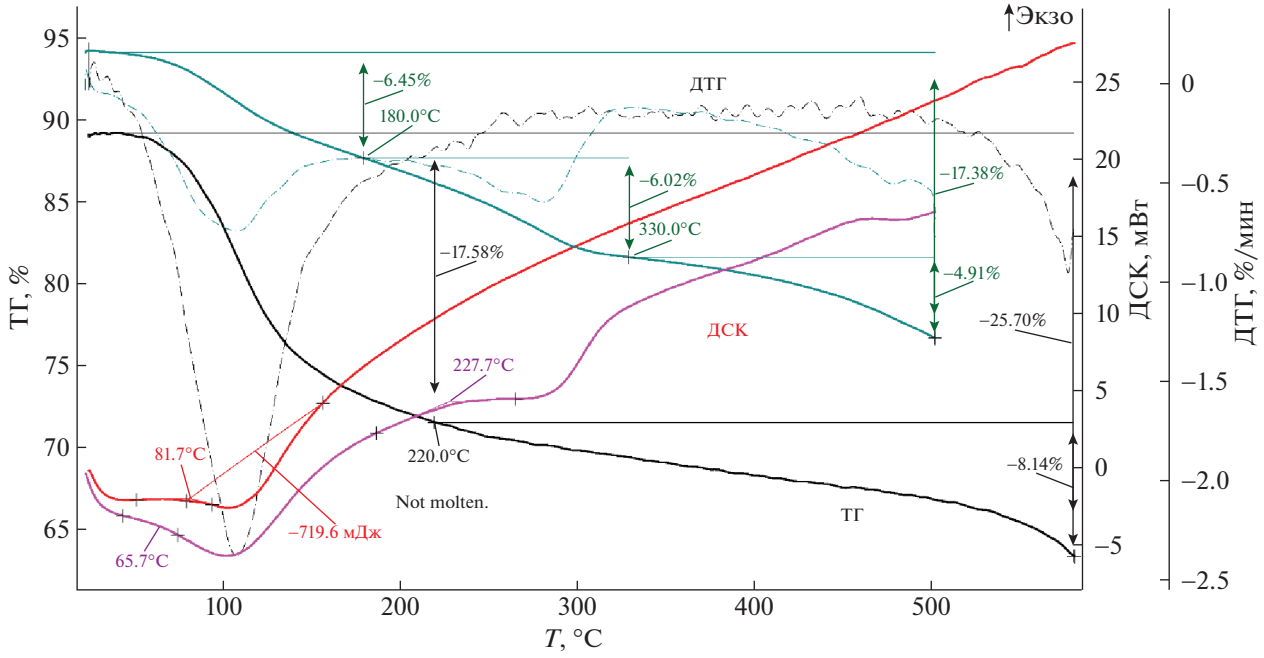


Рис. 5. Термограммы соединения **1** в интервале до 580°C и соединения **2** в интервале до 500°C в аргоне.

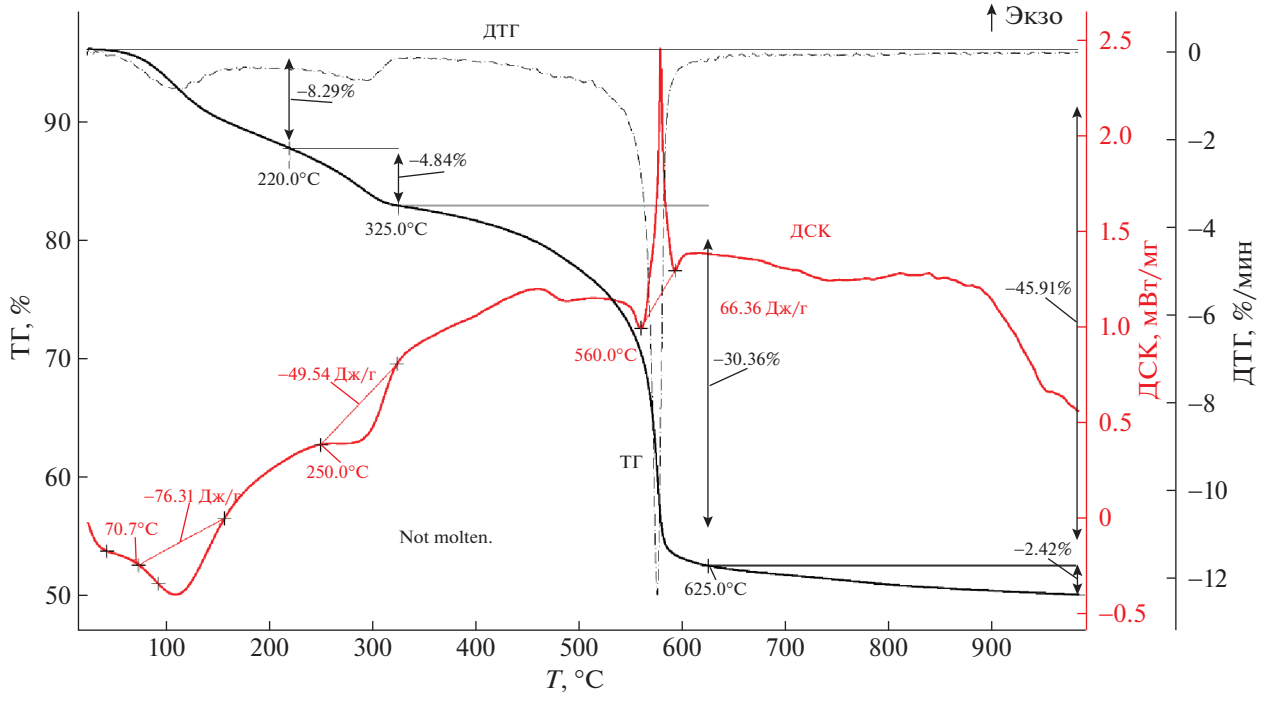


Рис. 6. Термограмма соединения **2** в аргоне.

мости от состава атмосферы – окислительной или инертной. Если полагать для **2** корректной формулу $H_4Mg_6(\mu_3\text{-}O)_2(C_{24}H_8O_8)_3\cdot 18H_2O$ [13], то можно ожидать, при полном сохранении 20 атомов углерода от каждого ядра, остаток углерода 40.48 мас. %. Наблюдаемая масса углерода, рассчитываемая за вычетом наблюдаемой массы MgO, составляет 100 – 45.91 – 11.47 = 42.62 мас. %, что свидетельствует в пользу того, что практически все ароматическое ядро без образования газо-

Таблица 3. Состав продуктов по данным рентгенофлуоресцентного анализа, ат. %

Материал	C	O	Mg	Br	Итого
2 исходный	71.41	24.62	3.38	0.56	100.00
2 после 200°C в вакууме	71.82	23.45	4.04	0.65	100.00
2 после 1000°C в аргоне	76.42	16.80	6.67	0.08	100.00

образных продуктов (CO, CO_2, CH_4) остается в продукте. Покидают вещество преимущественно карбоксильные группы в виде углекислого и угарного газа, а также частично в виде воды (при взаимодействии с ароматическими протонами). Рамановский спектр образца **2** после его нагревания до 1000°C в аргоне подтверждает разупорядоченный аморфный характер углеродного остатка.

При нагревании **1** в аргоне форма иголок полностью сохраняется, без существенных искажений до 600°C (рис. 7), несмотря на потерю 26% массы.

На воздухе при нагревании до 1000°C как **1**, так и **2** окисляются до MgO, с сохранением формы иголок, но заметным их растрескиванием (рис. 8). После нагревания **2** до 1000°C в аргоне образуется нанокомпозит, состоящий из аморфной углеродной матрицы с наночастицами MgO размерами 20–80 нм (рис. 8а, 8б и 8в). Образец **2** после его нагревания до 500°C в аргоне сохраняет слоистую структуру (рис. 9), ожидаемую по результатам рентгенофазового анализа.

Композит MgO-углерод, полученный из соединения **2** после его нагревания до 1000°C в аргоне был выдержан в течение недели в концентрированной соляной кислоте для удаления оксида магния. Однако даже столь длительная выдержка привела к удалению приблизительно половины MgO, что подтвердил рентгенофазовый анализ. По-видимому, часть нанокристаллов MgO находятся в запечатанном состоянии внутри полугерметичных пор: при термолизе **2**, молекулы углекислого газа и воды из этих пор могли выйти, а гораздо более крупные гидратированные молекулы $MgCl_2$ – нет. После отмывания от кислоты и хлорида магния в дистиллированной воде, этот композит был просушен при 300°C в вакууме, после чего методом адсорбции азота (рис. 10) определена его удельная площадь поверхности, составившая 13.0 $м^2/г$. Объем мезопор мал: 0.0197 $см^3/г$, их характерный размер 2.39 нм, объем микропор еще меньше: 0.00247 $см^3/г$, их характерный размер 1.10 нм.

Можно отметить, что при термолизе диангидрида перилентетракарбоновой кислоты в аргоне при 1000°C также образуется рентгеноаморфный углеродный остаток. Максимальная скорость разложения наблюдается при столь высокой температуре как 612°C (рис. 11). Материал при этом не плавится, а теряет углекислый газ и воду. Остаточное содержание кислорода и водорода после окончания быстрого этапа (550–650°C) оказыва-

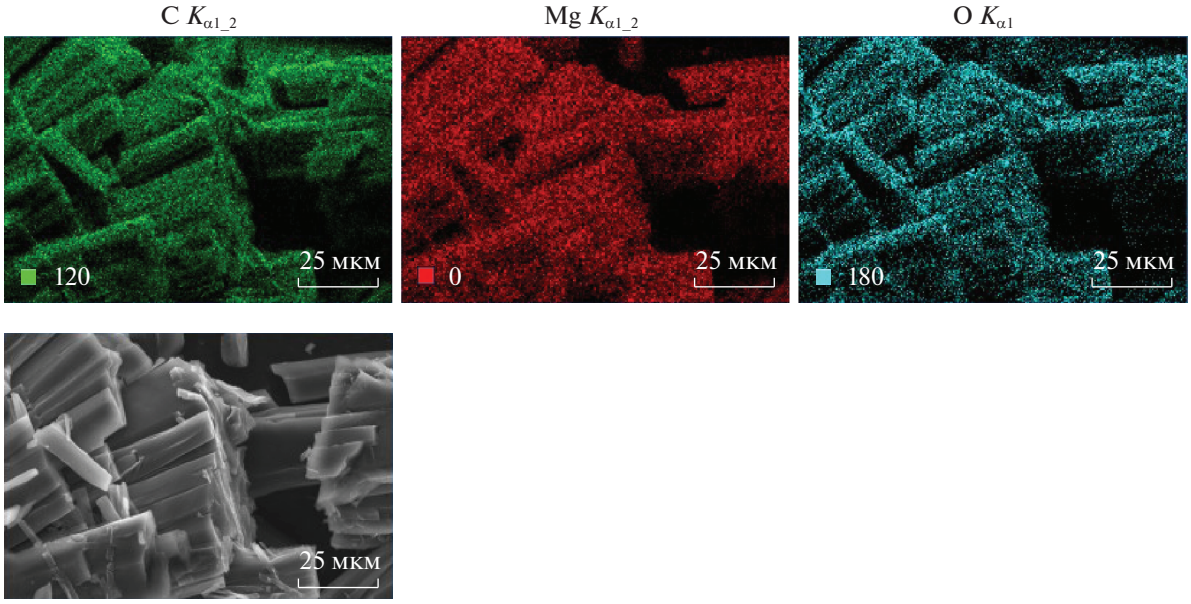


Рис. 7. Карты распределения элементов в материале **1** после нагревания до 600°C в аргоне.

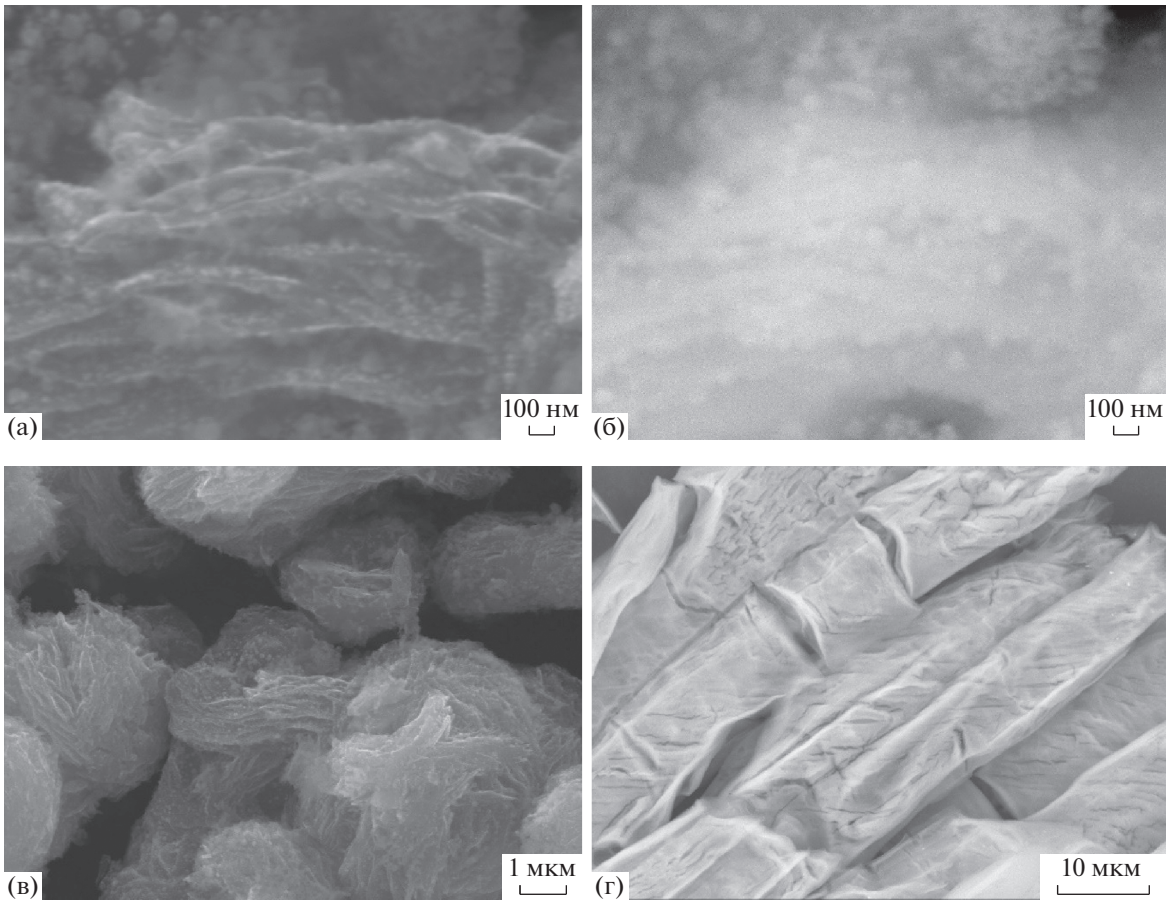


Рис. 8. Морфология продуктов термолиза: а–в – нанокомпозит, образовавшийся из соединения **2** после его нагревания до 1000°C в аргоне, г – оксид магния, образовавшийся из соединения **1** после его нагревания до 1000°C на воздухе.

ется достаточно высоким, эти элементы продолжают покидать материал при еще более высоких температурах, вероятно, в форме H_2, H_2O, CO и CO_2 (суммарная потеря 8.50 мас. % в интервале 650–985°C). Количество остатка позволяет считать, что и в этом случае около 78% атомов углерода ароматического ядра переходят в аморфный углерод.

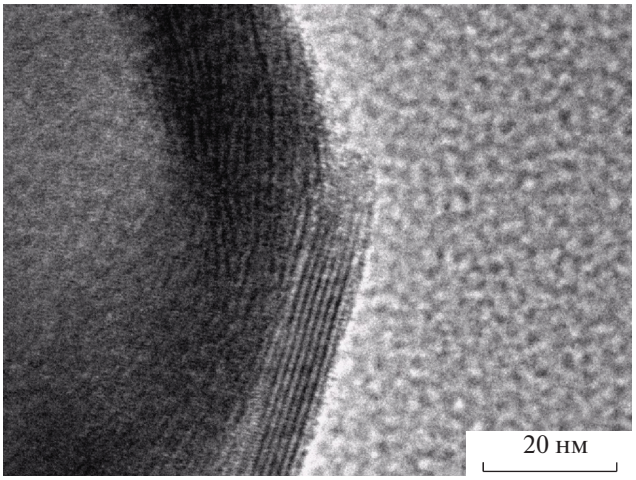


Рис. 9. Морфология образца **2** после его обезвоживания путем нагревания до 500°C в аргоне.

Проведенные ранее термогравиметрические исследования перилентетракарбоксилатов показали, что во всех случаях максимальная скорость разложения органического аниона находится в диапазоне 370–530°C: ~460°C для калия [15], ~530°C для магния, ~400°C для марганца, ~380°C для никеля, ~370°C для кобальта [13], ~380°C для марганца, ~400°C для кобальта, ~420°C для цинка [14], ~450°C для скандия [17].

Таким образом, исследованные два перилентетракарбоксилата магния позволяют судить об их слоистой структуре и о высокой термической устойчивости. Из их кристаллов при нагревании до 500°C удаляется лишь кристаллизационная вода (до 27 мас. %), которая способна быть ресорбирована с восстановлением исходной структуры кристаллогидрата. Столь высокая термическая устойчивость аниона мотивирует изучение пери-

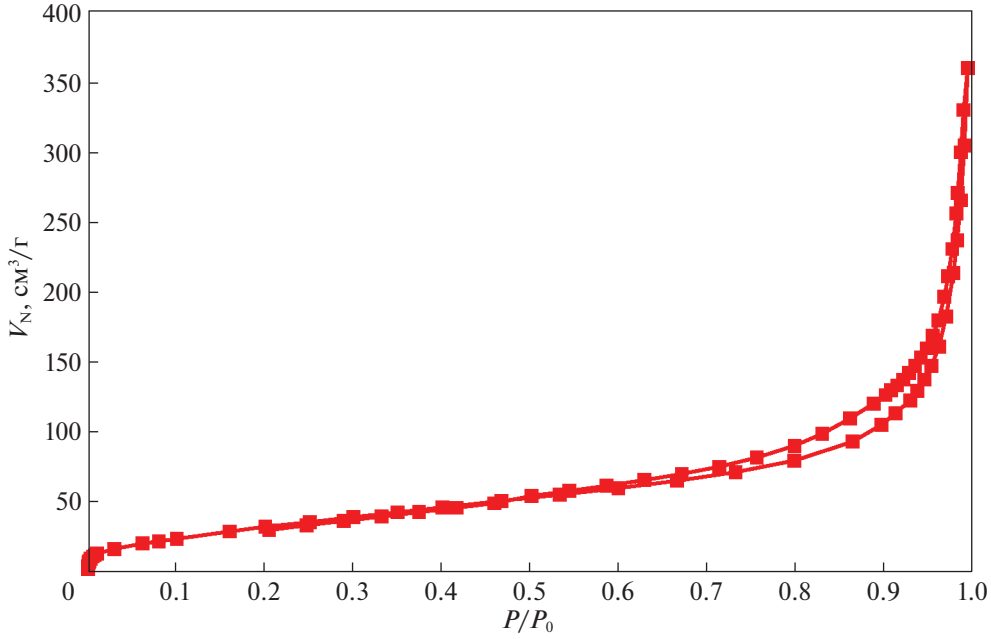


Рис. 10. Изотерма адсорбции азота на продукте термолиза, P – давление, V_N – объем адсорбированного азота.

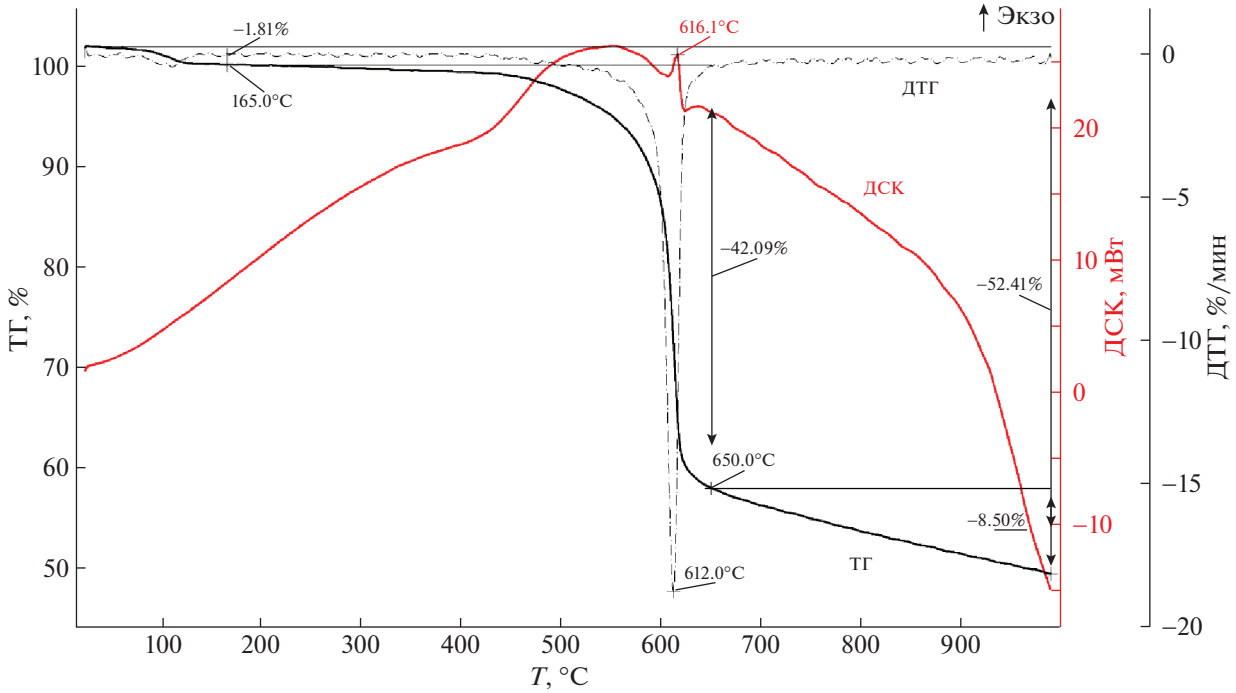


Рис. 11. Термограмма диангидрида перилентетракарбоновой кислоты в аргоне.

лентетракарбоксилатов других металлов как основы металл-органических каркасов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20019). Спектральный и термический анализы, микроскопические, дифракционные и адсорбционные исследования проводились в научно-образовательном центре “Нанотехнологии” ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кустов Л.М., Куделин А.И., Исаева В.И.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1763. https://doi.org/10.1134/S004445371912015X

2. *Zulys A., Asrianti D., Gunlazuardi J.* // The 8th International Conference of the Indonesian Chemical Society (ICICS) 2019. AIP Conf. Proc. 2019. V. 2243 (1):

020035.
https://doi.org/10.1063/5.0005001.

3. *Sondermann L., Jiang W., Shviro M. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 1241.
https://doi.org/10.3390/molecules27041241
4. *Sun X., Yu Q., Zhang F. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 3840–3844.
https://doi.org/10.1039/C5CY01716E
5. *Adawiah A., Yudhi M.D.L., Zulys A.* // J. Kimia Valensi. 2021. V. 7 (2). P. 129.
https://doi.org/10.15408/jkv.v7i2.22267
6. *Mo F., Han Q., Chen M. et al.* // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 16244.
https://doi.org/10.1039/D1NR03300J
7. *Wu H.B., Lou X.W.* // Sci. Adv. 2017. V. 3. P. 9252.
https://doi.org/10.1126/sciadv.aap9252
8. *Полозов М.А., Найферт С.А., Полозова В.В. и др.* // Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. Серия: Химия. 2019. Т. 11. № 2. С. 39.
https://doi.org/10.14529/chem190204
9. *Сактхидхаран Ч.П., Полозов М.А., Полозова В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 981.
https://doi.org/10.31857/S0044453720070250
10. *Толстогузов Д.С., Жеребцов Д.А., Груба О.Н. и др.* // Там же. 2022. Т. 96. № 1. С. 101.
https://doi.org/10.31857/S0044453722010241
11. *Pierson H.O.* Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerene: Properties, Processing and Applications. New Jersey: Noyes Publications, 1993. 399 c.
12. *Жеребцов Д.А., Найферт С.А., Полозов М.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 12. С. 1882.
https://doi.org/10.31857/S0044453721120232
13. *Majumder M., Sheath P., Mardel J.I. et al.* // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 4647.
https://doi.org/10.1021/cm301726k
14. *Zhao J., Li M., Sun J. et al.* // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. P. 3163.
https://doi.org/10.1002/chem.201103415
15. *Sikdar N., Dutta D., Haldar R. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. 25. P. 13622.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04347
16. *Huang M., Schilde U., Kumke M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. 11. P. 3700–3707.
https://doi.org/10.1021/ja906667x
17. *Ronfeldt P., Reinsch H., Poschmann M.P.M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. 7. P. 4686–4694.
https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00478
18. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009. 400 с.