

На правах рукописи



Полозов Максим Александрович

**СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОДЗАМЕЩЕННЫХ
ТЕРЕФТАЛЕВОЙ И АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Челябинск – 2024

Работа выполнена на кафедре материаловедения и физико-химии материалов и в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель:

Жеребцов Дмитрий Анатольевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Официальные оппоненты:

Черкасова Татьяна Григорьевна, доктор химических наук, профессор, научный руководитель института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» (г. Кемерово).

Семушин Василий Владимирович, кандидат химических наук, руководитель лаборатории физико-химических методов анализа ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук» Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (г. Апатиты).

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет».

Защита состоится 26 июня 2024 г. в 16-00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте: ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/polozov-maksim-aleksandrovich>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба отправлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета. Тел.: +7(904)8103571, e-mail: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан « ___ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Исследование структуры соединений, способных образовывать галогенные связи, является актуальным направлением в современной физической химии с точки зрения фундаментальной науки. Металл-органические каркасы с галогенированными линкерными молекулами перспективны для создания сенсоров на вредные вещества. Вместе с тем, такие важные соединения, как иодзамещенные ароматические кислоты и их соли, до сих пор исследованы недостаточно. Основным источником данных о структуре вещества являются данные рентгеноструктурного анализа, полученные при исследовании монокристаллов.

Термолиз карбоксилатов металлов является удобным способом получения композитов, состоящих из наночастиц металлов или их оксидов, включенных в углеродную матрицу. Подобные композиты позволяют исследовать магнитные и каталитические свойства наночастиц металлов. Синхронный термический анализ дает информацию о механизме термолиза, последовательности разрушения межатомных связей, устойчивости соединений к нагреванию, однако для иодированных ароматических карбоновых кислот эти сведения отрывочны.

Цель работы – определение влияния атомов ковалентно связанного иода в органической молекуле на кристаллическую структуру и термическое поведение иодзамещенных моно- и дикарбоновых ароматических кислот и их солей.

Для достижения цели исследования поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать соединения и получить их монокристаллы для решения структуры пяти трииодаминобензоатов, а также моногидрата трииодаминобензойной кислоты и дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты. Определить количество и геометрические параметры галогенных связей в их структуре.

2. Выявить предполагаемые факторы, влияющие на формирование структуры полученных соединений, в том числе на образование или отсутствие в исследуемых соединениях галогенных связей.

3. Предложить механизм термолиза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La с привлечением результатов масс-спектрометрического анализа продуктов их разложения в газовой фазе, а также рентгенофазового и элементного анализа твердых продуктов.

4. Предложить механизм термолиза четырех трииодаминобензоатов и трииодаминобензойной кислоты с привлечением результатов рентгенофазового и элементного анализа твердых продуктов.

5. Предложить механизм термолиза трех иодтерефталевых кислот с привлечением результатов рентгенофазового и элементного анализа твердых продуктов.

Научная новизна и практическая значимость

Впервые определена кристаллическая структура дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты, а также трииодаминобензойной кислоты и пяти ее производных.

Впервые определено, что при термоллизе трех иодтерефталевых кислот, трииодаминобензойной кислоты и пяти ее производных в интервале 50–270 °С протекает плавление и/или дегидратация, далее потеря иода в диапазоне 118–500 °С, затем потеря кислорода, азота и остатков иода в интервале 350–700 °С. При этом доля углерода, входящего в образующийся стеклоуглеродный остаток, тем выше, чем выше доля иода в предшественнике, достигая 100%.

На основе исследования термоллиза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La как модельных объектов адаптирована методика анализа состава иодароматических соединений при помощи масс-спектрометрического анализа состава выделяющихся газов. Предложен новый метод синтеза тетраиодтерефталевой кислоты с выходом 34%. Тетраиодтерефталевая кислота является перспективным термически устойчивым линкером для металл-органических каркасов.

Методология и методы диссертационного исследования

Для получения монокристаллов и однофазных образцов применялся сольвотермальный метод. В качестве объектов исследования выступали кристаллогидраты малеатов Li, Na, Cu, Cd, La, а также моно-, ди- и тетраиодтерефталевая кислота, трииодаминобензойная кислота и трииодаминобензоаты никеля (в виде комплексов с пиридином или γ -пиколином), диметиламмония, 7-метилхинолиния, γ -пиколиния.

Для характеристики образцов применяли следующие методы: сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, оптическая микроскопия, порошковый рентгенофазовый анализ, термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещённые с масс-спектрометрией газообразных продуктов термоллиза и инфракрасная спектроскопия. Для ряда соединений, размер и качество монокристаллов которых были достаточны, определена структура методом рентгеноструктурного анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1) кристаллические структуры и геометрические параметры (межатомные расстояния и углы) галогенных связей и галогенных контактов для тетраиодтерефталевой кислоты, трииодаминобензойной кислоты и трииодаминобензоатов никеля (в виде комплексов с пиридином или γ -пиколином), диметиламмония, 7-метилхинолиния, γ -пиколиния;

2) особенности термоллиза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La, в частности, отсутствие плавления, начало разложения в интервале 95-185 °С с выделением малеинового ангидрида, акриловой кислоты, воды и углекислого газа и образованием стеклоуглеродного остатка, масса которого для малеата кадмия достигает 64% от массы углерода групп С=C;

3) особенности термоллиза иодированных моно- и дикарбоновых ароматических кислот и их солей.

Достоверность полученных результатов и выводов, представленных в диссертационной работе, обеспечена применением комплекса современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью полученных результатов. Полученные данные не противоречат имеющимся литературным данным.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 2 конференциях. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ, в том числе 2 – в журналах, включенных в международные научные базы данных Web of Science и Scopus.

Личный вклад соискателя состоял в формулировке цели и задач исследования, проведении синтезов, анализов и измерений, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке докладов конференций и научных публикаций.

Финансирование

Диссертационное исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ №20-33-90095, а также в соответствии с планом работ по гранту, выполняемому ПП220, при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (соглашение №075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 111 страниц, 47 рисунков, 9 таблиц, список литературы, содержащий 191 наименование.

Основное содержание работы

Во Введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы. Дана общая характеристика работы, включая теоретическую и практическую значимость, а также приведены основные положения, выносимые на защиту, указаны сведения об апробации и о финансировании исследований.

В первой главе приведён обзор литературы, посвящённый исследованию термического разложения карбоксилатов металлов.

Выявлены закономерности образования продуктов, изменения температур плавления, потери массы, в зависимости от исходного соединения. Обсуждены основные подходы к синтезу данных соединений и факторы, влияющие на него. Рассмотрены факторы, влияющие на образование галогенных связей в кристаллах галогенароматических соединений. В заключении главы на основании анализа литературных данных сделаны выводы об актуальности исследований в выбранной области, сформулирована цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны методы исследования и подходы, применяемые в работе, указаны использованные материалы, методы синтеза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La, а также иодароматических соединений. Эта глава состоит из четырех разделов.

В разделе 2.1 описаны методы анализа соединений. В разделе 2.2 описан метод получения малеатов Li, Na, Cu, Cd, La. В качестве объектов исследования были использованы малеиновый ангидрид, а также малеаты, полученные при реакции $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, La_2O_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 или CdCO_3 в водном растворе малеиновой кислоты при 70°C . Выделившиеся при охлаждении растворов крупные прозрачные кристаллы малеатов были отделены для дальнейших исследований.

В разделе 2.3 разделе рассмотрен метод получения солей трииодаминобензойной кислоты (TriIABA). Их кристаллы выращены при охлаждении от 100°C раствора кислоты с азотистыми основаниями (диметиламин, 7-метилхинолин, γ -пиколин) или натриевой соли кислоты с нитратом никеля и азотистыми основаниями (пиридин, γ -пиколин) в ДМФА. Аналогично из водного раствора выращены монокристаллы TriIABA и тетраиодтерефталевой кислот.

По выращенным монокристаллам решены структуры пяти соединений и проведен анализ связей между молекулами. Наличие в соединениях высокой доли атомов иода не привело к образованию значительного количества галогенных связей (Рисунок 1), чему дана интерпретация. Например, в структуре TriIABA 7-метилхинолиния (Рисунок 1в) галогенную связь образует только один из трех атомов иода и только с молекулой воды. Числа на рисунке обозначают длину водородных и галогенных связей.

В TriIABA γ -пиколиния между атомами иода образуются две галогенные связи на каждый анион длиной 3.892 и 3.893 Å (Рисунок 1а), а углы между атомами, образующими галогенную связь, составляют около 76° и 145° . Кроме этого, два атома иода в каждом анионе участвуют в образовании галогенных связей длиной около 2.96 и 3.23 Å с участием атомов кислорода карбонильных групп соседних молекул. Таким образом, в анионе все три атома иода участвуют в образовании галогенных связей, а именно двух $\text{I}\cdots\text{I}$ и двух $\text{I}\cdots\text{O}$.

В структуре комплекса TriIABA никеля с γ -пиколином отсутствуют взаимодействия типа $I \cdots O$, однако на каждый анион образуются по два контакта $I \cdots I$ (3.770 и 3.796 Å) (Рисунок 1б) с соседними анионами. Диапазоны углов позволяют классифицировать данные взаимодействия как галогенную связь.

В разделе 2.4 рассмотрены результаты нескольких способов получения тетраидотерефталевой кислоты, описано выращивание ее монокристаллов, проанализирована структура. Показано, что максимальный выход (34 %) тетраидотерефталевой кислоты достигается при окислении 1,2,4,5-тетраид-3,6-диметилбензола с помощью $KMnO_4$ в смеси воды и трет-бутанола. При применении трех других методик измеренные выходы не превышали 5 %.

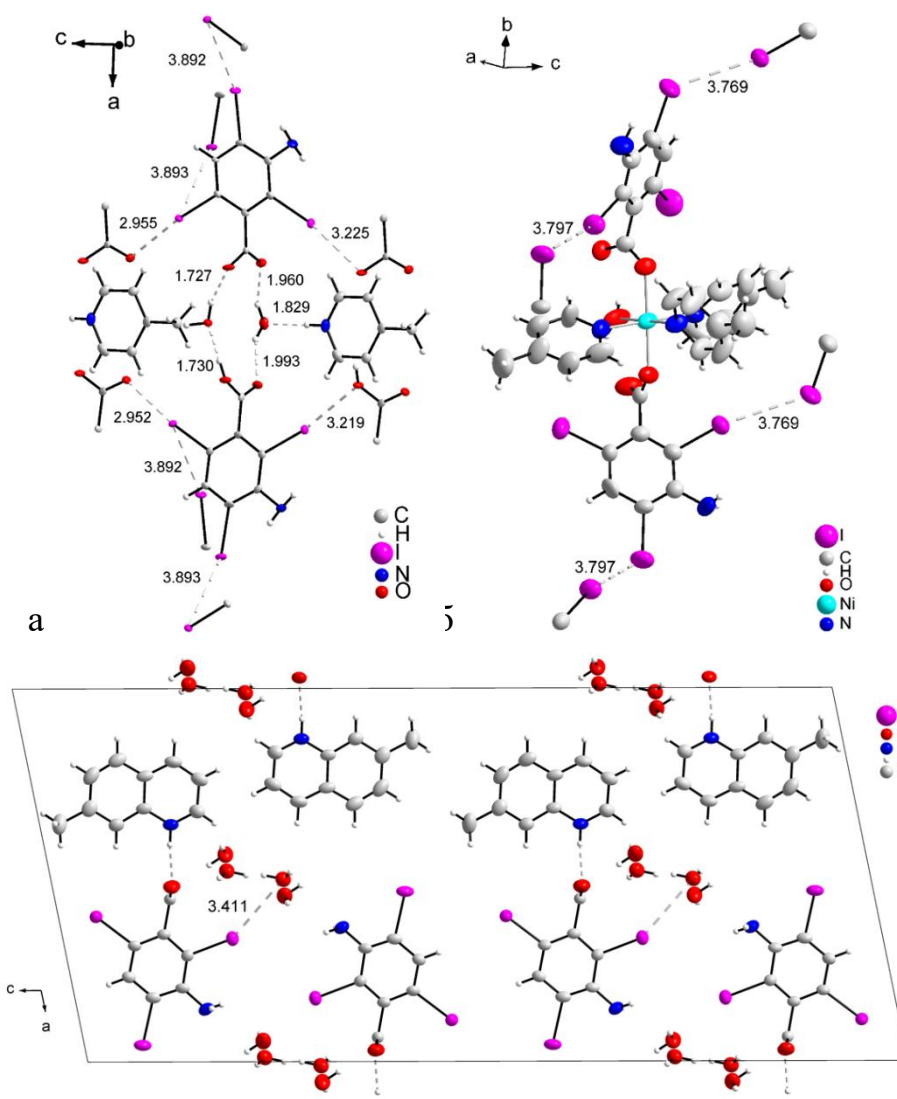


Рисунок 1 – Структура TriIABA γ -пиколиния (а), комплекса TriIABA никеля с γ -пиколином (б) и TriIABA 7-метилхинолиния (в)

Здесь и далее пунктирные линии обозначают водородные и галогенные связи. Контактующие атомы в галогенных связях дополнены для ясности до атомных группировок.

По выращенному монокристаллу решены структуры дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты. Его структура отличается стопочной упаковкой плоских молекул, а также наличием водородных и галогенных связей (Рисунок 2а). Каждый атом иода участвует в образовании одной галогенной связи типа I...I в слое длиной 3,641–3,844 Å, что приводит к объединению четырех молекул кислоты в кольцо и далее в слой (Рисунок 2б).

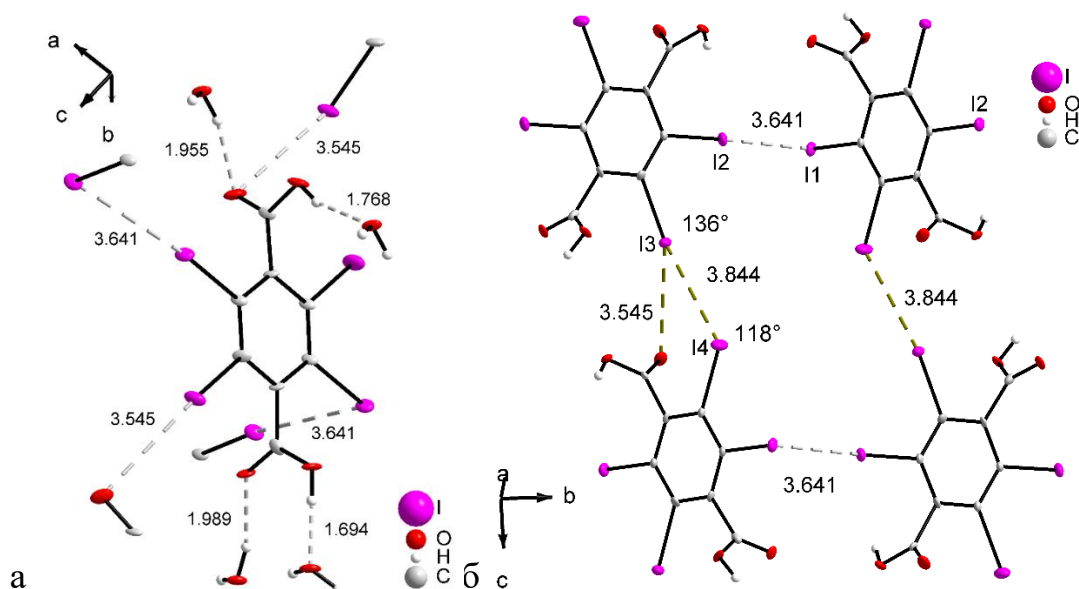


Рисунок 2 – Структура тетраиодтерефталевой кислоты

На семи исследованных структурах не найдено корреляции между долей атомов иода в кристаллической ячейке и числом галогенных связей. В TriIABA 7-метилхинолиния образуется только одна галогенная связь на анион, тогда как в TriIABA диметиламмония их образуется 4, а в дигидрате тетраиодтерефталевой кислоты – 5.

Сделан общий вывод о преимущественном вкладе ионных и водородных связей при формировании структуры солей или кислот во всех рассмотренных соединениях. Например, на упаковку трииодаминобензоат анионов прежде всего оказывает влияние образование ионных связей с катионами, на втором месте – формирование сравнительно менее прочных водородных связей, и лишь в последнюю очередь на структуру оказывают влияние еще более слабые нековалентные взаимодействия с участием иода.

В **третьей главе** изложены результаты исследования полученных соединений при помощи синхронного термического анализа, совмещённого с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитиза (СТА–МС), описаны конечные продукты, предложена интерпретация этапов разложения. Глава рассматривает особенности термолитиза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La, трииодаминобензоатов 7-метилхинолиния, γ -пиколиния,

диметиламмония, никеля с пиридином и никеля с γ -пиколином, а также моно-, ди- и тетраидтерeftалевой кислот.

В разделе 3.1 рассмотрен термолиз малеатов. Согласно данным электронной микроскопии, продуктом термолиза малеата меди является композит, представляющий собой частицы преимущественно Cu_2O (Рисунок 3а), размером около 500 нм, связанные между собой небольшим количеством аморфного углерода.

Продуктом термолиза малеата лантана является композит, представляющий собой равномерно распределенные в аморфной углеродной матрице микросферы (2–5 мкм) $La_2O_2(CO_3)$, сложенные из игольчатых кристаллов сечением около 100 нм. (Рисунок 3б).

Продуктом термолиза малеата кадмия является аморфный углерод, унаследовавший форму кристаллов малеата кадмия (Рисунок 4а). Размер пор, образовавшихся в зернах углерода при разложении малеата кадмия и дальнейшем восстановлении и испарении из них металлического кадмия, не превышает 100 нм.

Продуктом термолиза малеата натрия является композит, представляющий собой кристаллы Na_2CO_3 размером 1–2 мкм, связанные небольшим количеством углерода. Продуктом термолиза малеата лития является композит, представляющий собой частицы Li_2CO_3 размером 1–3 мкм (Рисунок 4б), связанные небольшим количеством углерода.

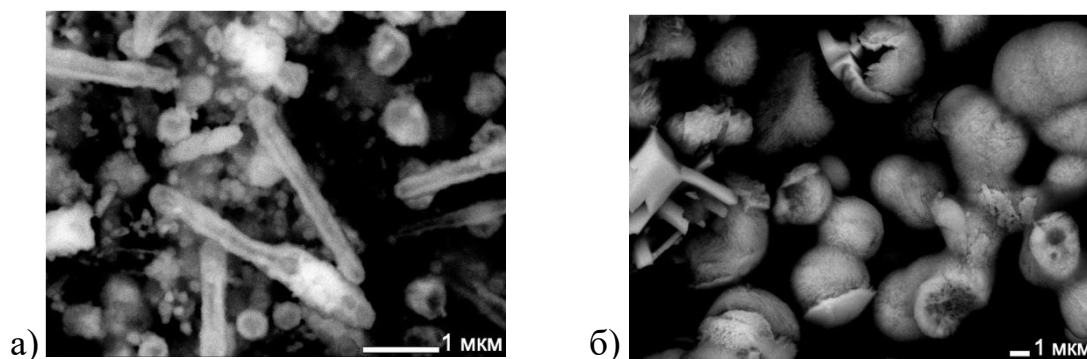


Рисунок 3 – Морфология продуктов термолиза малеатов Cu (а), La (б)

Присутствие двойных связей в малеат-ионах приводит к их полимеризации при термолизе и далее к формированию углеродного остатка. Общее количество этого остатка является самым высоким в случае разложения малеата кадмия (64 % мол. от углерода, входившего до термолиза в виде этиленовых групп) и самым низким в случае малеатов меди (0,1 % мол.) и лития (0,2 % мол.).

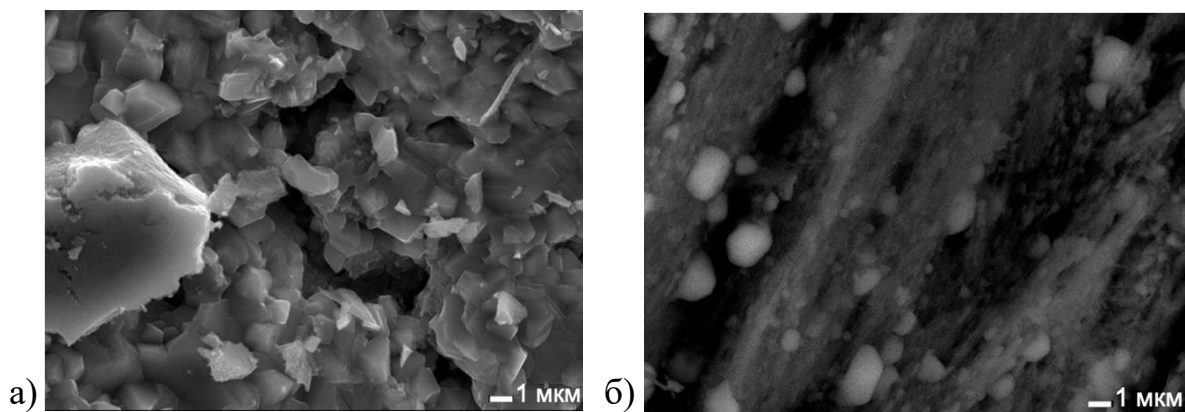


Рисунок 4 – Морфология продуктов термолиза малеатов Cd (а) и Li (б)

Термолиз малеатов Li и Na до 700 °С приводит к формированию соответствующих карбонатов в форме кристаллов размером до 3 мкм благодаря быстрой рекристаллизации этих относительно легкоплавких карбонатов. Карбонаты кадмия, оксокарбоната лантана и оксид меди образуются в тех же условиях без плавления, в виде намного более мелких кристаллов, размер которых не превышает 100 нм.

По данным РФА конечными продуктами термического разложения малеата меди при нагревании до 700 °С являются Cu_2O , CuO и Cu в соотношении 75:20:5 по массе, а малеата лантана – $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ (Рисунок 5).

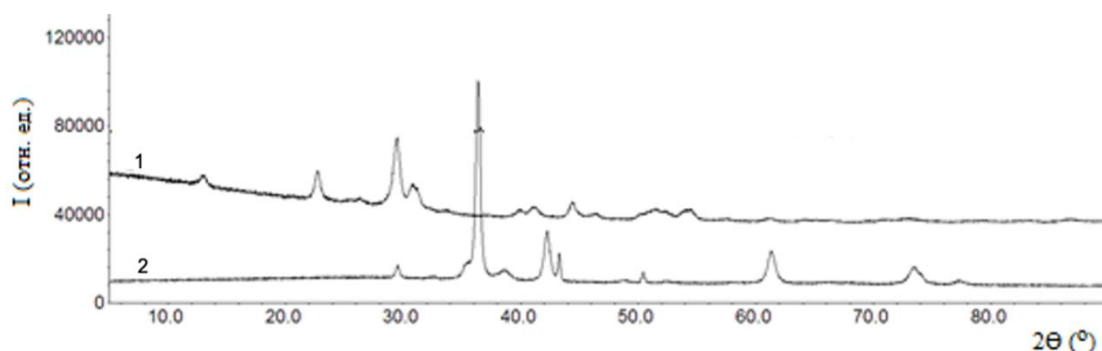


Рисунок 5 – Дифрактограммы продуктов термолиза малеатов:
1 – La и 2 – Cu

Образование CdO как продукта разложения малеата кадмия не подтвердилось рентгенофазовым анализом из-за восстановления углеродом оксида до металла, испарившегося из образца при нагревании до 700 °С. Образование Na_2CO_3 и Li_2CO_3 как основных твердых продуктов разложения подтверждается рентгенофазовым анализом.

Общей отличительной чертой термического разложения всех кислых малеатов является значительная доля малеинового ангидрида и акриловой кислоты (оба продукта дают осколки с $m/z=54$ ($\text{HC}=\text{CH}-\text{CO}$), 44 (CO_2), 26 (C_2H_2) и 18 (H_2O)), что подтверждается масс-спектроскопическим анализом атмосферы (Рисунок 6). Ранее акриловая кислота была

обнаружена при термоллизе среднего малеата кобальта. Процессы термоллиза малеата меди хорошо описываются уравнениями реакций:

$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) + 4\text{H}_2\text{O}$
 (-14,96%, эксп. -14,49%, первая стадия).

$2\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) = \text{Cu}_2\text{O} + 8\text{H}_2 + 23\text{CO} + \text{CH}_4$
 (последующие стадии, -85,15%, эксп. -85,04%, общая потеря).

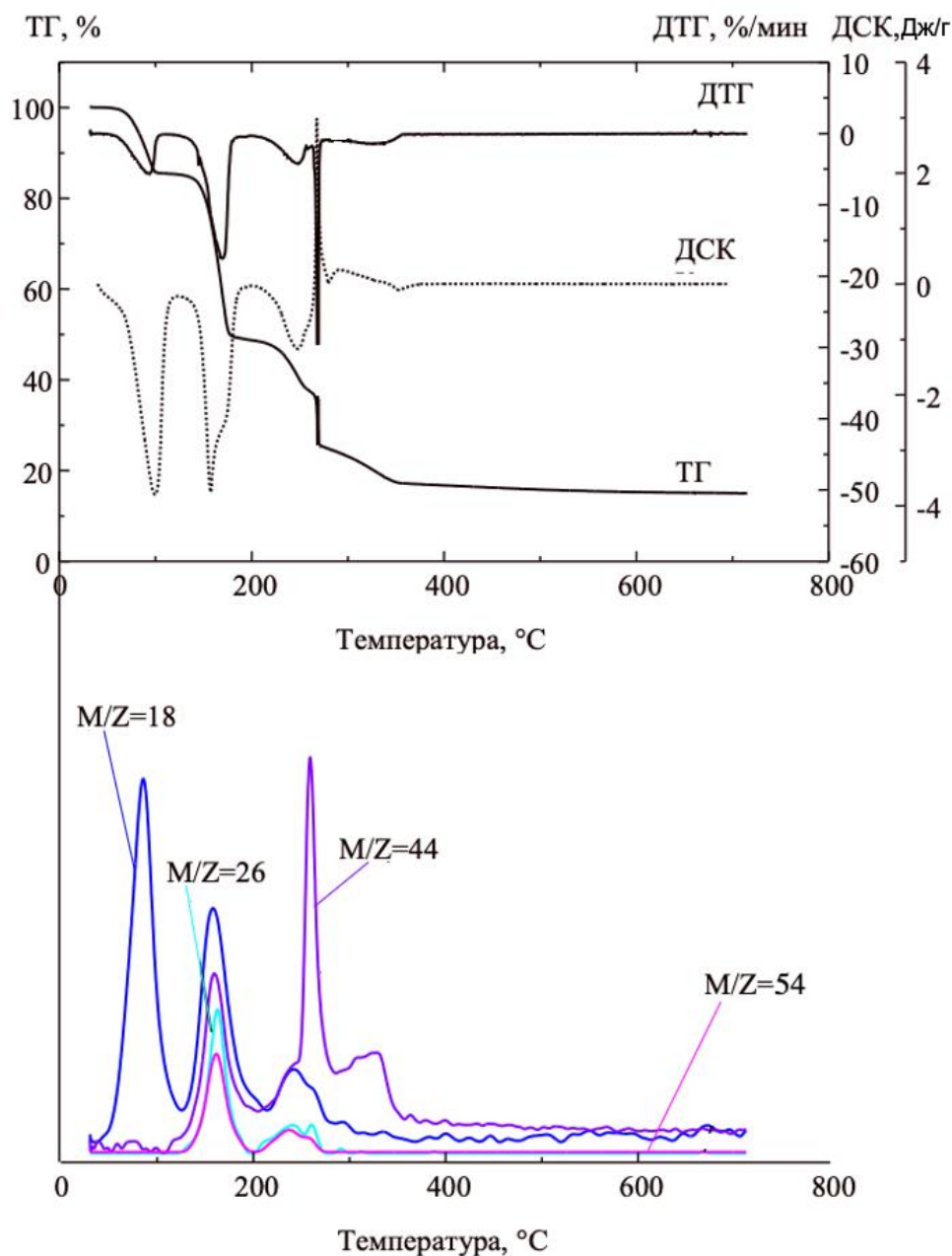


Рисунок 6 – Кривые СТА–МС малеата меди

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 даже в случае малеатов металлов неизвестного состава предложить непротиворечивую исходную формулу

малеатов и формулы промежуточных продуктов, в частности для малеата меди исходным является кислый кристаллогидрат состава $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а для лантана безводная соль $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3$. Малеаты кадмия, лития и натрия соответствуют ранее известным $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что было подтверждено рентгенофазовым анализом.

В разделе 3.2 рассмотрен термолиз солей трииодаминобензойной кислоты. Например, для комплексного трииодаминобензоата никеля с пиридином $[\text{Ni}(\text{Py})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TriIABA})_2]$ на термограмме (Рисунок 7) в атмосфере аргона хорошо различим эндотермический пик при 185°C (плавление), вскоре после которого при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ одним этапом происходит основная потеря массы $72,7$ масс. %, обусловленная разрывом связей C–I и выделением иода, а также испарением пиридина на данном этапе. Рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие в аморфном углеродистом остатке металлического никеля как основной кристаллической фазы.

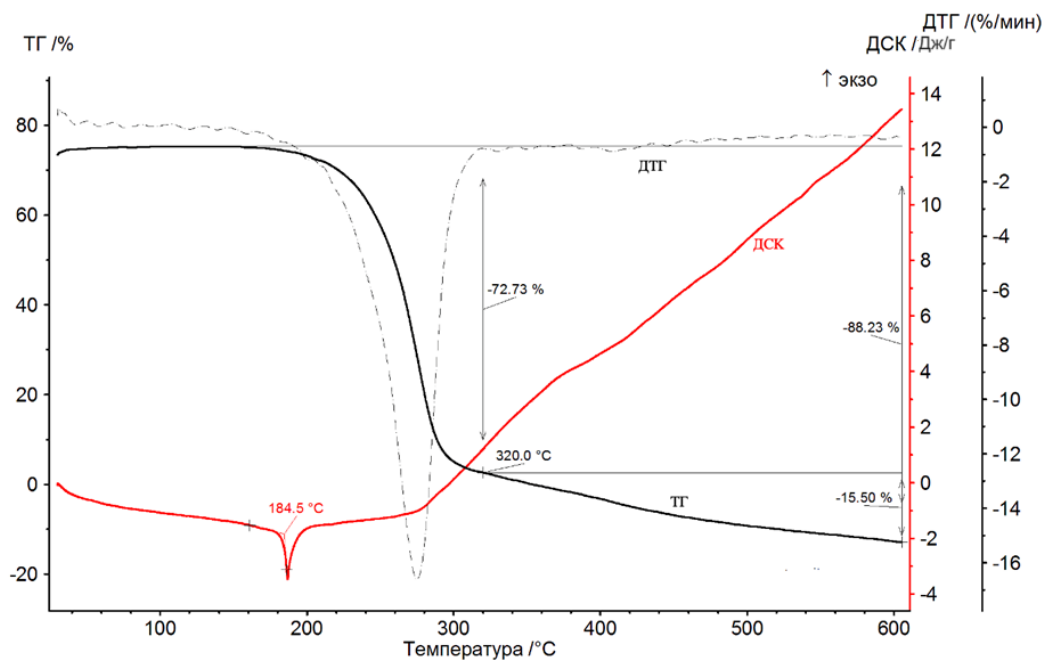


Рисунок 7 – Термограмма соединения $[\text{Ni}(\text{Py})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TriIABA})_2]$

Термограмма родственного комплекса с γ -пиколином $[\text{Ni}(4\text{-MePy})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TriIABA})_2]$ демонстрирует его устойчивость вплоть до 176°C , когда происходит плавление с потерей воды и части пиколина. После охлаждения нагретого до 600°C соединения по данным электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа продукт представляет собой композит из нанодисперсных частиц Ni, распределенных в матрице из иодсодержащего стеклоуглерода, образовавшегося из остатков двух анионов TriIABA, приблизительно отобразить состав которого можно формулой « $\text{Ni}_{2,4}\text{C}_{79,3}\text{N}_{7,5}\text{O}_{7,3}\text{I}_{3,6}$ ».

В разделе 3.3 рассмотрен термолиз комплексов на основе терефталевой кислоты. По результатам термолиза были предложены возможные реакции стадийного разложения иодзамещенных соединений на основе терефталевой кислоты с образованием конечных продуктов термолиза.

Термограммы 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой и тетраиодтерефталевой кислот (Рисунки 8 и 9) похожи между собой по интервалу и значению потери массы, температурам и теплотам плавления. Кроме терефталевой, все остальные кислоты образуют кристаллогидраты.

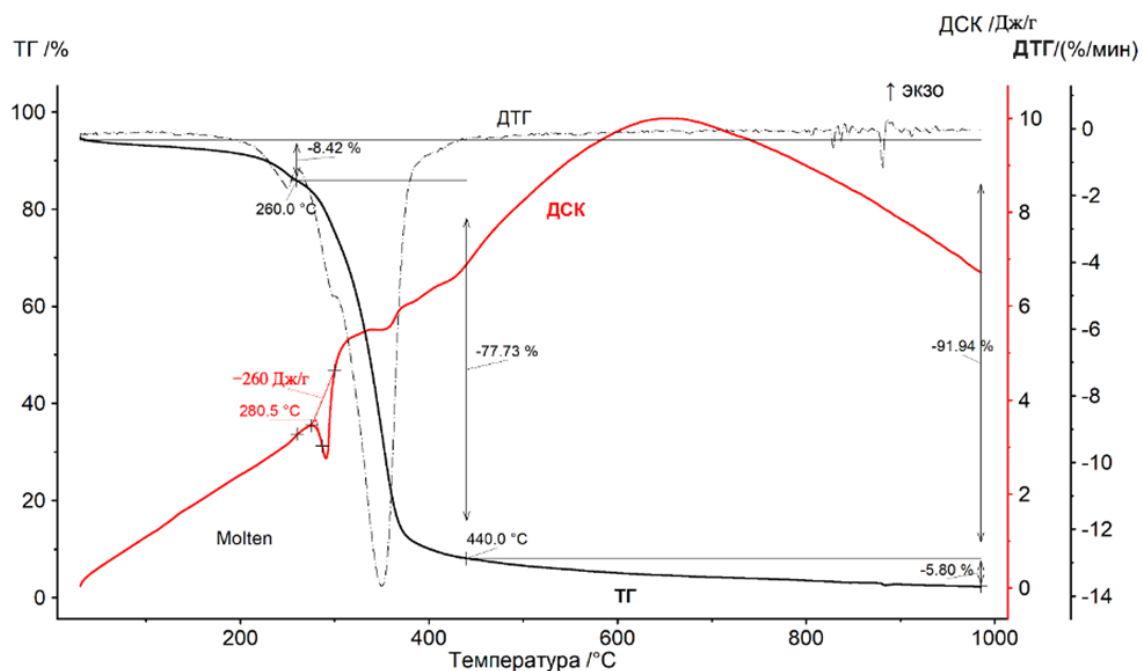


Рисунок 8 – Термограмма 2-иодтерефталевой кислоты

Терефталевая кислота не имеет теплового эффекта плавления на термограмме, поскольку при атмосферном давлении сублимирует, не достигая точки плавления. Начало разложения иодтерефталевых кислот определено как 208, 260 и 270 °C для 2,5-дииод-, 2-иод- и тетраиодтерефталевой кислоты соответственно.

В разделе 3.4 рассмотрены основные закономерности термического разложения комплексов на основе TriABA и терефталевых кислот (Таблицы 1 и 2). Дииодтерефталевая кислота оказывается наименее прочной, что выражается как в самой низкой температуре плавления, так и в самой низкой температуре начала разложения (Таблица 1). Для нее же наблюдается и наибольшее число ступеней термолиза. Тетраиодтерефталевая кислота оказывается более устойчивой, чем 2-иодтерефталевая и 2,5-дииодтерефталевая как в отношении температуры плавления, так и температуры начала разложения.

В случае сохранения при термолизе всех шести атомов углерода ароматического кольца в форме углеродного остатка можно рассчитать

ожидаемую массу этого остатка (Таблица 1). Эта оценка наиболее близка к реальности в случае тетраидтерефталевой кислоты.

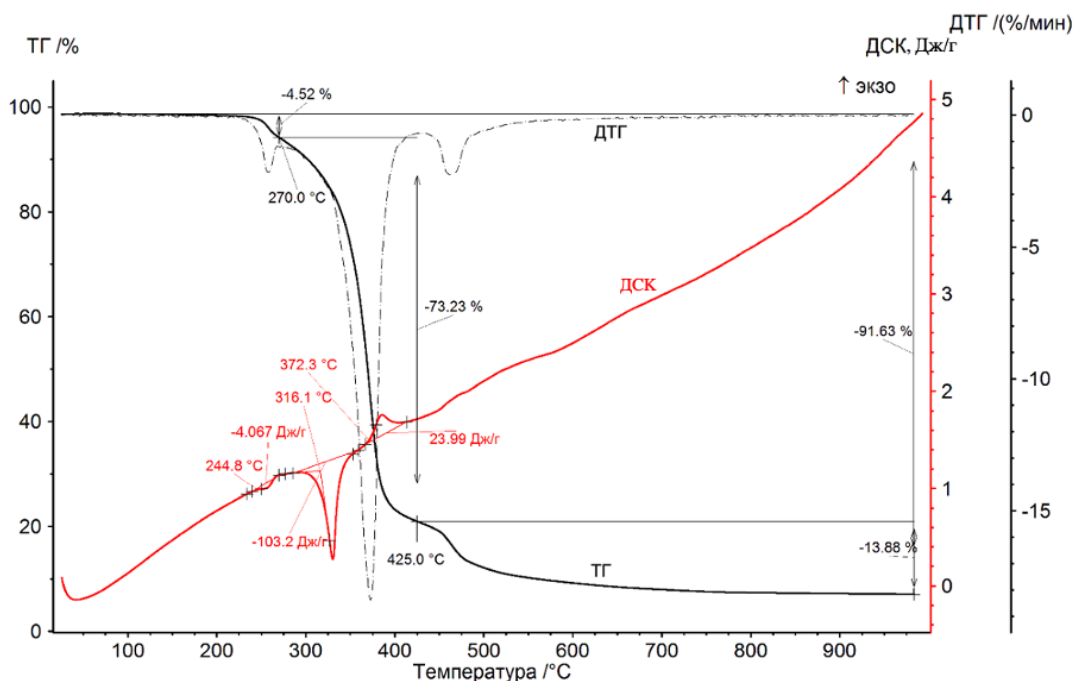


Рисунок 9 – Термограмма тетраидтерефталевой кислоты

Важным отличием является практическое равенство теплот плавления 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой и тетраидтерефталевой кислот. Это подчеркивает их генетическое сходство и доминирование вклада водородных связей в энергии кристаллической решетки.

Таблица 1. Параметры термического поведения терефталевых кислот

Название, Mr, г/моль	Тпл., °C / теплота, кДж/моль	Температура начала разложения, °C / число стадий термолиза	Углеродный остаток: измеренный / расчет, %
Терефталевая, 166,13	субл. 347 / 131	- / 2	- / 43,3
2-Иодтерефталевая, 292,03	281 / 76	260 / 3	8,1 / 24,7
2,5-Дииодтерефталевая, 417,93	190 / 72	210 / 4	4,9 / 17,2
Тетраидтерефталевая дигидрат, 705,73	316 / 73	270 / 3	8,37 / 10,2

Процесс термолиза TriABA и ее солей схож с процессом термолиза иодзамещенных терефталевых кислот (Таблица 2). TriABA 7-

метилхинолиния оказывается наименее прочным, что выражается как в самой низкой температуре плавления, так и в самой низкой температуре начала разложения. Комплексы TriIABA никеля с пиридином или γ -пиколином оказываются более устойчивы к потере иода, чем TriIABA 7-метилхинолиния или свободная кислота.

Таблица 2. Параметры термического поведения производных TriIABA

Название, Mr, г/моль	Тпл., °С	Температура начала разложения, °С / число стадий термолита	Углеродный остаток: измеренный / расчет, %
Трииодаминобензоат 7-метилхинолиния, 693,7	118	118 / 2	13,53 / 10,38
Трииодаминобензойная кислота, 518,7	194	194 / 3	13,64 / 16,58
Комплекс трииодаминобензоата никеля с пиридином, 1341,63	185	200 / 1	7,39 / 9,88
Комплекс трииодаминобензоата никеля с γ -пиколином, 1383,71	176	215 / 2	32,58 / 29,06

Выводы по главе 3:

1. Одними из основных газообразных продуктов термолита малеатов являются малеиновый ангидрид и акриловая кислота. Другими продуктами являются вода и углекислый газ.

2. Исследованные малеаты можно упорядочить по возрастанию температур разложения аниона: $\text{La}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3$ (95 °С), $\text{NaC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (123 °С), $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (127 °С), $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (133 °С), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (140 °С), $\text{LiC}_4\text{H}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (185 °С). Таким образом, в структуре малеата лития малеат-ион оказывается наиболее устойчивым. Остальные катионы приводят к снижению его устойчивости по сравнению с малеиновым ангидридом.

3. Малеаты всех пяти металлов разлагаются без плавления. Малеат кадмия выше 350 °С разлагается, причем кадмий восстанавливается до металла, который далее сублимирует с образованием в остатке пористого стеклоглерода.

4. Продуктом разложения трииодаминобензоатов никеля после термолита до 600 °С в аргоне являются композиты из нанодисперсных частиц никеля, распределенных в матрице из иод- и азотсодержащего стеклоглерода, образовавшегося из остатков анионов трииодаминобензойной кислоты, отобразить состав, которого можно формулой « $\text{Ni}_{2,4}\text{C}_{79,3}\text{N}_{7,5}\text{O}_{7,3}\text{I}_{3,6}$ ».

5. Продуктом разложения триодаминобензоатов азотистых оснований при нагревании до 700 °С в аргоне является стеклоуглерод, содержащий по 1–2 масс. % иода и азота.

6. В ряду иодированных терефталевых кислот дииодтерефталевая кислота оказывается наименее термически устойчивой, а тетраиодтерефталевая кислота – наиболее устойчивой. Термическая прочность молекулы тетраиодтерефталевой кислоты перед частично иодированными терефталевыми кислотами, вероятно, следует из симметричности ее ароматической системы.

7. В случае тетраиодтерефталевой кислоты наблюдается сохранение в форме углеродного остатка почти полностью всех шести атомов углерода ароматического кольца при термолизе, в отличие от других кислот. Близкие величины теплот плавления 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой и тетраиодтерефталевой кислот подчеркивают их генетическое сходство и доминирование вклада водородных связей в энергии кристаллической решетки.

ВЫВОДЫ

1. Впервые решены структуры пяти триодаминобензоатов, а также моногидрата триодаминобензойной кислоты и дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты. Определено количество и геометрические параметры галогенных связей в их структуре.

2. Показано, что во всех рассмотренных соединениях основной вклад при формировании структуры солей или кислот оказывают ионные и водородные связи, а образование галогенных связей играет второстепенную роль при формировании кристаллической упаковки.

3. Предложен механизм термолиза малеатов Li, Na, Cu, Cd, La, включающий образование твердого стеклоуглеродного композита, малеинового ангидрида и акриловой кислоты. На основании термогравиметрии, совмещенной с масс-спектрометрией, предложены формулы ранее неизвестных малеатов меди и лантана. Показано, что малеаты всех пяти металлов разлагаются без плавления. Самая низкая температура начала разложения у малеата лантана (95 °С), а самая высокая у малеата лития (185 °С).

4. Предложен механизм термолиза четырех триодаминобензоатов и триодаминобензойной кислоты, включающий разрыв связей C–I на ранних стадиях и образование иода и полимера, далее превращающегося в стеклоуглерод, содержащий по 1–2 масс. % иода и азота. Показано, что триодаминобензоаты разлагаются с плавлением. Самая низкая температура начала разложения у триодаминобензоата 7-метилхинолина (118 °С), а самая высокая у комплекса триодаминобензоата никеля с γ -пиколином (215 °С).

5. Предложен механизм термолита иодтерефталевых кислот, включающий разрыв связей C–I на ранних стадиях и образование иода и полимера, далее превращающегося в стеклоглерод, содержащий по 1–2 масс. % иода. Показано, что иодтерефтالاتы разлагаются с плавлением. Самая низкая температура начала разложения у 2,5-дииодтерефталевой (210 °С), а самая высокая у дигидрата тетраиодтерефталевой кислоты (316 °С). Из трёх изученных иодтерефталевых кислот тетраиодтерефталевая кислота наиболее устойчива, вероятно, благодаря симметричности ее ароматической системы.

Список публикаций, отражающих основные положения диссертационной работы

1. Жеребцов, Д.А. Водородные и галогенные связи в триаминаобензоатах азотистых оснований / Д.А. Жеребцов, В.В. Шарутин, С.А. Найферт, Р.Л. Регель, К. Раджакумар, С.А. Адонин, **М.А. Полозов**, А.А. Осипов, Д.В. Спиридонова, А.И. Луценко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2024. – Т. 16, №1. – С. 143–154.

2. Жеребцов, Д.А. 2,4,6-трииод-3-аминобензоатные комплексы никеля: синтез, строение и особенности нековалентных взаимодействий в твердом теле / Д.А. Жеребцов, В.В. Шарутин, **М.А. Полозов**, С.А. Найферт, К. Раджакумар, С.А. Адонин, А.А. Осипов, А.И. Луценко // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63, №11. – С. 1–6. Номер статьи 102097.

3. Сактхидхаран, Ч.П. Особенности термолита малеатов Li, Na и Cd / **М.А. Полозов**, В.В. Полозова, С.А. Найферт, Д.А. Жеребцов, С.В. Таскаев, С.В. Мерзлов, В.В. Авдин // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, №7. – С. 981–988.

Другие публикации:

4. **Полозов, М.А.** Структура 2,3,5,6 – тетраиод – 1,4 – бензолдикарбоновой кислоты и особенности термолита иодированных терефталевых кислот / М.А. Полозов, Д.А. Жеребцов, А.А. Осипов, К. Раджакумар, С.А. Найферт, Д.В. Спиридонов, А.С. Загузин, Д.А. Винник // Журнал структурной химии. – 2024. – Т.65, №11. Номер статьи: 128639. DOI: 10.26902/JSC_id128639.

5. **Полозов, М.А.** Особенности термолита 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 // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, №2. – С. 39–48.

Тезисы докладов конференций:

6. **Полозов, М.А.** Особенности термолита малеатов Li, Na, и Cd / М.А. Полозов, Д.А. Жеребцов // Сборник статей по материалам LXXI международной научно-практической конференции «Инновационные подходы в современной науке» / Сборник научных статей. – г. Москва: 2020. – 109–110 с.

7. **Полозов, М.А.** Особенности термолиза малеатов Cu и La / М.А. Полозов, С.А. Найферт // Сборник «Инициатива в образовании и развитии творческого потенциала современной науки» материалы международных научно-практических мероприятий / под ред. М.Д. Амирханян; Сборник научных трудов. – г. Казань: 2019. – 176 с.

Полозов Максим Александрович

**СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОДЗАМЕЩЕННЫХ
ТЕРЕФТАЛЕВОЙ И АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 22.04.2024. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 0,93. Тираж 90 экз. Заказ 92/173.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.