

УДК 546.732+546.02+546.05+547.7

СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ *тетраakis(3,5-динитро-2-пиридонато)кобальта(II) бис(триэтиламмония)*

© 2023 г. М. Е. Никифорова¹, *, Д. Б. Каюмова¹, И. П. Малкерова¹, А. С. Алиханян¹, М. А. Кискин¹, А. А. Сидоров¹, А. В. Хорошилов¹, И. Л. Далингер², А. М. Старосотников², М. А. Бастраков², И. Л. Еременко^{1, 3}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: nikiforova.marina@gmail.com

Поступила в редакцию 05.08.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 01.10.2022 г.

Взаимодействием $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 2-гидрокси-3,5-динитропиридином в присутствии депротонирующего агента триэтиламина в ацетонитриле получено ионное соединение $[\text{Co}(\text{OC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2)_4][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2$ (I). Строение соединения I установлено методом РСА (CCDC № 2196071), определены его термодинамические характеристики.

Ключевые слова: кобальт(II), 2-гидрокси-3,5-динитропиридин, структура, термические свойства

DOI: 10.31857/S0132344X22600333, **EDN:** FZBCYX

Пиридонатные, пиридонатно-карбоксилатные и другие смешанно-анионные (гетероанионные) комплексы 3d-металлов привлекают большое внимание специалистов в области координационной химии. Пиридонатный анион, образует трехатомный мостиковый фрагмент N–C–O, который в отличие от конформационно подвижного фрагмента карбоксилатного аниона O–C–O гораздо чаще формирует устойчивые каркасные металлоостовы полиядерных комплексов. Для варьирования свойств аниона алифатической или ароматической монокарбоновой кислоты широко используется введение в алифатическую цепь или ароматический цикл различных заместителей. Аналогично можно менять и свойства производных 2-гидроксипиридина. В плане введения электроноакцепторных заместителей в эту молекулу возможности достаточно ограничены. К примеру, нельзя добиться тех же эффектов, которые достигаются при переходе от фенильного заместителя к пентафторфенильному. Однако использование более сильных электроноакцепторных заместителей позволяет и в случае 2-гидроксипиридина добиться значимых эффектов. Так, 2-гидрокси-3,5-динитропиридин является на семь порядков более сильной кислотой, чем незамещенный 2-гидроксипиридин ($\text{p}K_a = 4.41, 11.62$ соответственно).

Интерес к координационным соединениям кобальта с органическими лигандами вызван воз-

можностью их использования в различных высокотемпературных методиках при получении оксидов кобальта. Так, самый стабильный оксид кобальта Co_3O_4 структуры типа шпинели является полупроводником p-типа [1, 2] и используется как материал электрода в суперконденсаторах [2, 3]; как анод для Li-ионных батарей [4]; проявляет каталитическую активность [5–7] и широко используется в гетерогенном катализе. Наличие кобальта в двух степенях окисления +2 и +3, а также низкое значение энергии связи кислорода, хемосорбированного на поверхности Co_3O_4 , обуславливают высокую активность этого оксида в реакциях с газовой фазой и определяют возможность использования его в качестве рабочего тела в химических сенсорах на ксилон, этанол, метанол, ацетон, CO, H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , NO_x [8–16], однако сенсорные свойства материалов на его основе мало изучены. Оксид кобальта CoO находит применение в качестве пигмента стекла и керамики, в электрохимии, а также обладает магнитными, каталитическими и сенсорными свойствами [17–19].

Настоящая статья посвящена синтезу, изучению строения, термической стабильности, состава газовой фазы и определению термодинамических характеристик соединения кобальта(II) $[\text{Co}(\text{OC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2)_4][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2$.

Таблица 1. Основные длины связей (d) и валентные (ω) углы в соединении I

Связь	d , Å
Co(1)–O(6)	2.288(5)
Co(1)–O(1)	2.409(5)
Co(1)–N(10)	2.094(6)
Co(1)–N(1)	2.102(6)
Co(1)–N(4)	2.113(6)
Co(1)–N(7)	2.121(6)
Угол	ω , град
O(6)Co(1)O(1)	130.73(19)
N(10)Co(1)O(6)	135.3(2)
N(10)Co(1)O(1)	81.7(2)
N(10)Co(1)N(1)	90.6(2)
N(10)Co(1)N(7)	87.8(2)
N(10)Co(1)N(4)	164.5(2)
N(1)Co(1)O(6)	85.7(2)
N(1)Co(1)O(1)	58.30(19)
N(1)Co(1)N(7)	178.3(2)
N(1)Co(1)N(4)	93.2(2)
N(7)Co(1)O(6)	95.1(2)
N(7)Co(1)O(1)	121.9(2)
N(4)Co(1)O(6)	60.0(2)
N(4)Co(1)O(1)	87.6(2)
N(4)Co(1)N(7)	88.5(2)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нового координационного соединения кобальта(II) проводили на воздухе с использованием ацетонитрила CH_3CN (“ос. ч.”, Химмед) без дополнительной очистки. Для синтеза использовали коммерчески доступные реактивы: хлорида кобальта(II) гексагидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Лаверна, “ч. д. а.”), триэтиламин (C_2H_5)₃N (Acros Organics, 99%). 2-Гидрокси-3,5-динитропиридин $\text{HOC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$ получали по методике [20].

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см^{-1} .

Синтез $[\text{Co}(\text{OC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2)_4][(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2$ (I). Навески $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.050 г, 0.21 ммоль) и $\text{HOC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$ (0.078 г, 0.42 ммоль) растворяли в 5 мл CH_3CN при комнатной температуре. Затем к реакционному раствору приливали 0.08 мл (0.58 ммоль) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Полученный раствор оставляли для медленного испарения при комнатной

температуре. Образовавшиеся через 3 сут оранжевые квадратные призматические кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным CH_3CN и сушили на воздухе. Выход I 0.052 г (49% в расчете на $\text{HOC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$).

Найдено, %: C 38.45; H 4.12; N 19.06.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_{14}\text{O}_{20}\text{Co}$ (I)

вычислено, %: C 37.07; H 4.03; N 19.62.

ИК (НПВО; ν , см^{-1}): 3084 ср, 3001 сл, 2887 сл, 2815 ш.сл, 2492 ш.сл, 1607 оч.с, 1574 сл, 1547 ср, 1512 сл, 1479 ср, 1427 с, 1374 ср, 1312 оч.с, 1257 оч.с, 1191 ср, 1161 сл, 1112 с, 1058 сл, 1013 ср, 942 ср, 828 ср, 750 ср, 709 с, 632 ср, 526 уш.ср, 449 сл, 424 уш.ср.

РСА координационного соединения I проведен при 150 К на дифрактометре Bruker ApexII DUO (CCD-детектор, MoK_α , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [21] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [22] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода NH-групп локализованы из разностных Фурье-синтезов, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. Кристаллографические параметры и детали уточнения для соединения I следующие: $\text{C}_{32}\text{CoH}_{40}\text{N}_{14}\text{O}_{20}$, $M = 999.71$ г/моль, оранжевые кристаллы, пространственная группа $P2_1/n$, $a = 13.8293(10)$, $b = 13.4844(11)$, $c = 22.8520(16)$ Å, $\beta = 90.494(3)^\circ$, $V = 4261.3(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1.558$ г см^{-3} , $\mu = 5.00$ см^{-1} , 29203 измеренных рефлексов, 7668 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.0744$, $\text{GOOF} = 1.112$, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.1190$, $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.3239$, $T_{\text{min/max}} = 0.929/0.952$. Основные длины связей (d) и валентные (ω) углы в соединении I приведены в табл. 1, геометрические параметры водородных связей – в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2196071; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Геометрия полиэдра атома кобальта проанализирована с помощью программы SHAPE 2.1 [23].

Термическое поведение I изучали методом синхронного термического анализа (СТА) в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе СТА 449 F1 Jupiter (фирмы NETZSCH) в алюминиевых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в соединении I

Контакт D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D—H	H...A	D...A	
N(14)—H(14)...O(16)	1.00	1.93	2.848(7)	151.00
N(14)—H(14)...O(17)	1.00	2.55	3.326(9)	134.00
N(13)—H(13A)...O(11)	1.00	1.86	2.797(8)	154.00
N(13)—H(13A)...O(12)	1.00	2.31	2.977(9)	123.00

Таблица 3. Масс-спектр газовой фазы комплекса I при различных температурах

<i>m/z</i>	Ион	Интенсивность, %	
		<i>T</i> = 412 К	<i>T</i> = 384 К
86	[(C ₂ H ₅) ₃ N-15] ⁺	100	100
57	[C ₂ H ₅ NCH ₂] ⁺	61	38
122	[(C ₅ H ₂ NNO ₂)] ⁺	5	
138	[(C ₅ H ₂ ON)NO ₂] ⁺	4.4	2
154	[(C ₅ H ₂ OON)NO ₂] ⁺	1.6	
168	[(C ₅ H ₂ N)(NO ₂) ₂] ⁺	20	18
184	[(C ₅ H ₂ NO)(NO ₂) ₂] ⁺	45	50

давление паров при термическом разложении образцов в 1 атм. Скорость нагрева составляла 10°C/мин до 500°C. Масса навески — 7.09 мг. Точность измерения температуры ±0.7°C, изменения массы ±1 × 10⁻² мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. После проведения термического анализа изображения растровой электронной микроскопии были получены с использованием растрового электронного микроскопа высокого разрешения Zeiss NVision 40 с ускоряющим напряжением 1 кВ при помощи детектора детектора (InLense). Рентгеноспектральный микроанализ (PCMA) выполняли с использованием приставки Oxford Instruments X-MAX 80 mm² с ускоряющим напряжением 20 кВ. Увеличение составляло до ×30000.

Процесс парообразования комплекса исследовали в интервале температур 300–700 К на масс-спектрометре MC 1301. Использовали стандартные молибденовые эффузионные ячейки Кнудсена с отношением площади испарения к площади эффузии ≥600. Температуру измеряли Pt-Pt/Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью ±1 град. Интенсивности основных ионов, зарегистрированные в масс-спектре насыщенного пара, при разных температурах эффузионной камеры приведены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием гексагидрата хлорида кобальта(II) с 2-гидрокси-3,5-динитропиридином в присутствии депротинирующего агента (C₂H₅)₃N в ацетонитриле получено ионное соединение с комплексным анионом [Co(OC₅H₂N(NO₂)₂)₄]-((C₂H₅)₃NH)₂ (I). Согласно результатам рентгеноструктурного исследования, выделенное соединение I кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *P*2₁/*n*. В дианионе атом кобальта(II) находится в координационном окружении четырех атомов азота (Co(1)—N 2.094(6)–2.121(6) Å) и двух атомов кислорода (Co(1)—O(10) 2.845(14) и 2.845(14) Å) четырех 3,5-динитро-2-пиридонатных (рис. 1, табл. 1), которые формируют полиэдр CoN₄O₂ в виде искаженной тригональной призмы (*S*_q(*D*_{3h}) = 6.489, *S*_q(*O*_h) = 8.604). Два 3,5-динитро-2-пиридонатных аниона координированы хелатно, образуя четырехчленный цикл —Co—N—C—O—, а два других — монодентатно только пиридиновым атомом азота. В ионном соединении I протон каждого катиона триэтиламмония (C₂H₅)₃NH⁺ образует водородную связь с атомами кислорода гидроксильной группы и одной из нитрогрупп монодентатно связанного 3,5-динитро-2-пиридонатного аниона в [Co(OC₅H₂N(NO₂)₂)₄]²⁻ (N...O 2.797(8)–3.326(9) Å, ОНО 123.00°–154.00°, табл. 2). В кристаллической упаковке I дианионы [Co(OC₅H₂N(NO₂)₂)₄]²⁻ и катион (C₂H₅)₃NH⁺

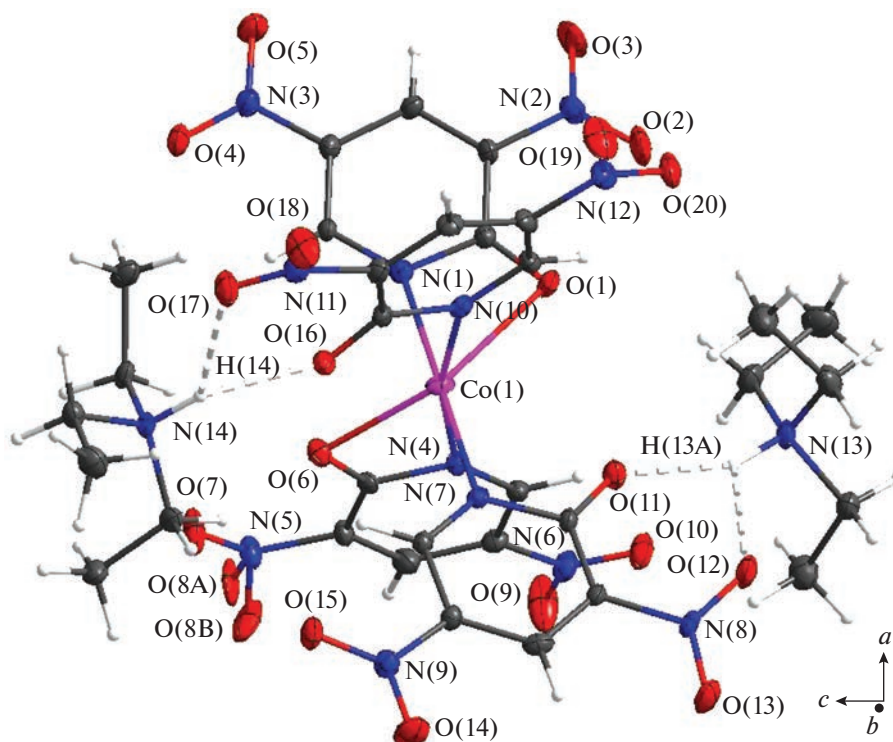


Рис. 1. Молекулярное строение I. Неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 30\%$), а пунктирными линиями изображены водородные связи.

укладываются вдоль оси c поочередно, тогда как вдоль оси b каждый условный слой ионов имеет противоположную направленность (рис. 2).

Термическое поведение I было исследовано методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК до 500°C (рис. 3). Процесс термолитиза складывается из трех основных стадий. Первая стадия указывает на незначительный эндотермический эффект при 194°C (рис. 3б, пик а) без изменения массы, что, возможно, соответствует началу плавления соединения I. Выше по температуре наблюдается следующая стадия с мощным экзотермическим эффектом и экстремумом при 221.5°C (рис. 3б, пик б), который сопровождается резкой потерей массы в 54.31% от первоначальной навески. Третья стадия характеризуется незначительным экзотермическим эффектом в продолжительном интервале температур ($289.5\text{--}357.2^\circ\text{C}$; рис. 3б, пик с) и последующей потерей массы ($m_{\text{эксп}} = 8.52\%$). В дальнейшем происходит незначительное изменение массы и к 500°C остается 34.39% от первоначальной массы соединения.

Для определения состава финального вещества I был проведен EDX-анализ и проанализирована микроморфология (рис. 4) остаточного вещества. Масса остатка после термолитиза свидетельствует о сильно зауглероженном продукте, содержащего оксид кобальта. Результаты экспе-

римента показывают наличие в продукте термолитиза C (75.73%), O (21.67%) и Co (2.59%).

В дальнейшем мы исследовали процесс парообразования комплекса эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы в интервале температур $300\text{--}700\text{ K}$. Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 3, позволяет заключить, что процесс парообразования комплексного соединения кобальта(II) сопровождается переходом в газовую фазу молекул 3,5-динитро-2(Н)-пиридона и триэтиламина. Для установления характера парообразования и расчета величин парциальных давлений был выполнен эксперимент по полному испарению известной навески комплекса при двух различных температурах. Результаты этого опыта приведены на рис. 5.

Первоначальная при $T = 382\text{ K}$ монотонно уменьшающаяся интенсивность ионного тока $I_{((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-15)}^+$ соответствует переходу в газовую фазу молекул триэтиламина. Последующие при $T = 406\text{ K}$ практически постоянные интенсивности ионных токов $I_{[(\text{C}_5\text{H}_2\text{NO})(\text{NO}_2)_2]}^+$, $I_{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-15]}^+$ соответствуют переходу в газовую фазу молекул триэтиламина ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) и 2-гидрокси-3,5-динитропиридина $(\text{HO})\text{C}_5\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$. Далее через определенный промежуток времени интенсивности ионных токов начинают монотонно и сим-

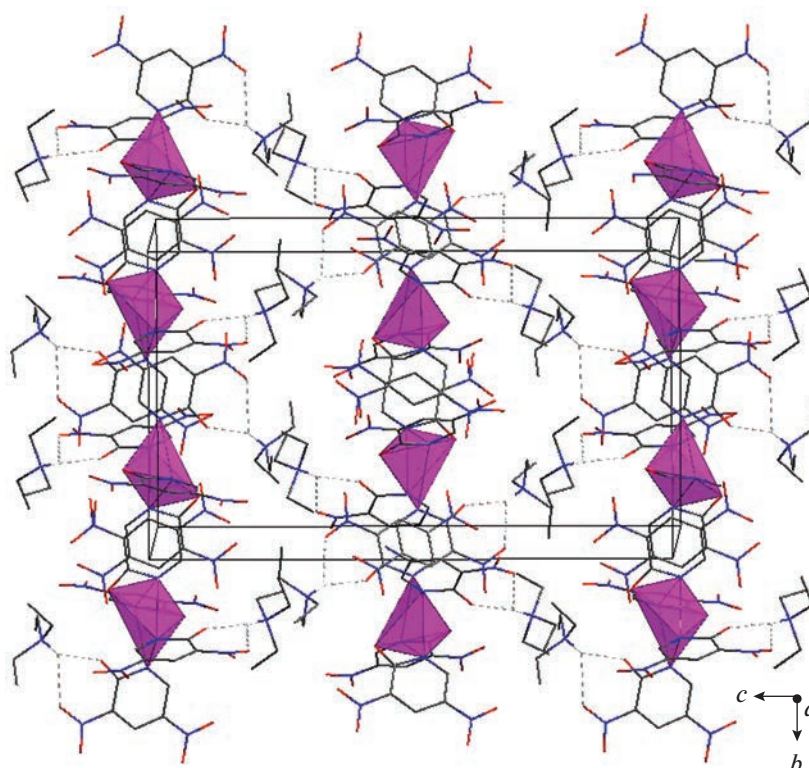


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки I. Атомы водорода C–H не показаны для ясности, водородные связи изображены пунктирными линиями.

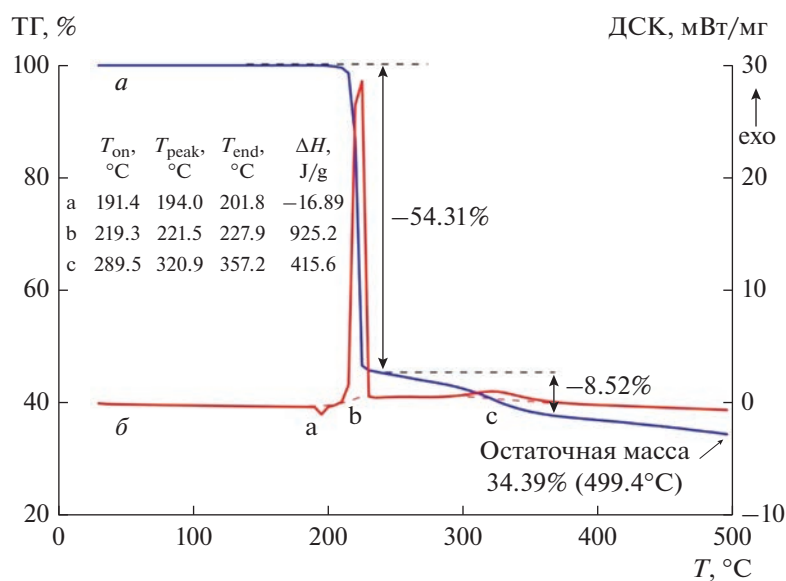


Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) I.

батно уменьшаться вплоть до их полного исчезновения. Подобная картина отражает процесс частичного выгорания навески I. По завершению этой части эксперимента в эффузионной камере остался нелетучий остаток в количестве 35% от

массы первоначальной навески, что позволяет предположить, что нелетучим остатком является 3,5-динитро-2-пиридонат кобальта(II) $[\text{Co}(\text{OC}_5\text{H}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2)_2]$. Наблюдаемая картина неплохо согласуется с термогравиметрическими

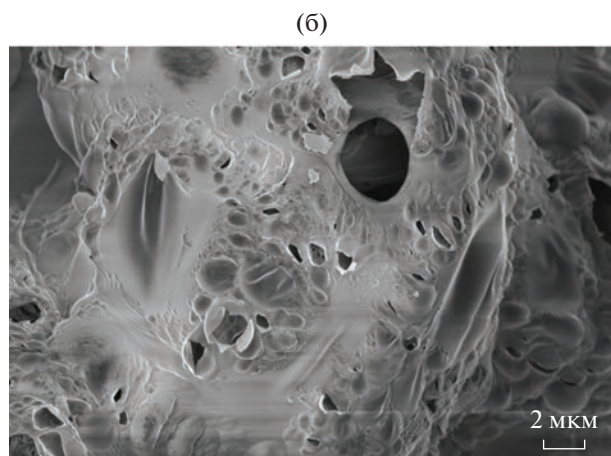
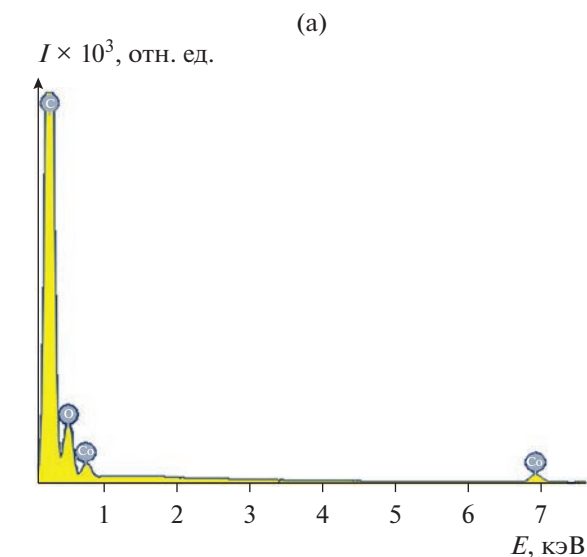


Рис. 4. Энергодисперсионный спектр (а) и фотография микроморфологии ($\times 10000$ раз) остатка I (б).

данными, согласно которым масса нелетучего остатка на первых двух стадиях термического разложения комплекса составляет 34.39% от начальной навески.

Для установления источника $(C_2H_5)_3N$ в газовой фазе на первой стадии термического разложе-

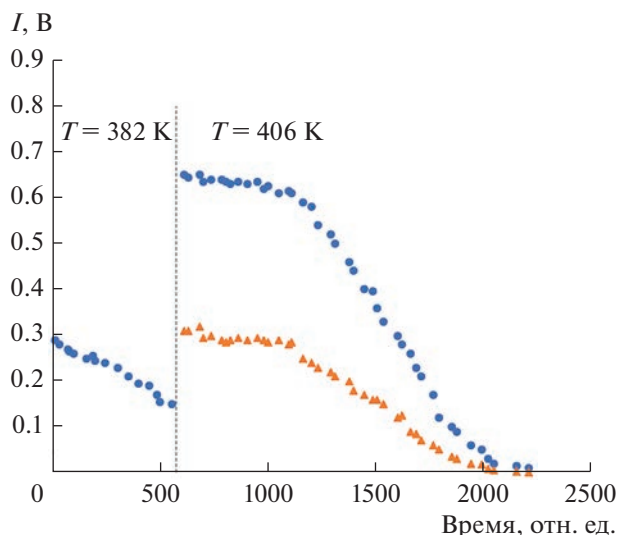
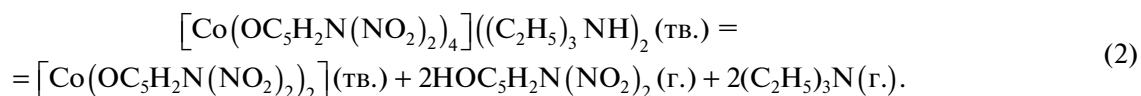
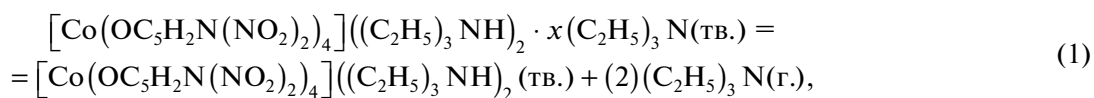


Рис. 5. Вид изотермы полной сублимации навески комплекса кобальта: ● — $I_{((C_2H_5)_3N-15)}^+$, ▲ — $I_{[(C_3H_2NO)(NO_2)_2]^+}$.

ния в вакууме был осуществлен отжиг кристаллов при $160^\circ C$. Эта температура существенно выше той, при которой наблюдается переход $(C_2H_5)_3N$ в газовую фазу при испарении вещества в вакууме. Ее выбор был сделан на основе данных ДСК и был ниже $191.4^\circ C$ — температуры начала первого слабого эндозффекта. Выдержка кристаллов исходного комплекса при этой температуре в течение 30 мин при вакуумировании водоструйным насосом привела к незначительному изменению окраски исходного вещества. Анализ ИК-спектра и проведение РСА отожженных кристаллов показали, что это исходное соединение I. Следовательно, упомянутое выше появление $(C_2H_5)_3N$ в газовой фазе при испарении в вакууме связано, скорее всего, с его десорбцией с поверхности кристаллов. Никакого превращения исходного комплекса при этой температуре еще не происходит. Таким образом, рассмотренный процесс может быть описан следующими двумя гетерофазными реакциями:



Здесь следует отметить, что газообразные продукты парообразования комплекса кобальта(II) (реакция (2)) — кислота и амин — соответствуют продуктам сублимации солей аммония или ами-

нов, сублимация которых всегда протекает конгруэнтно, следовательно, величины парциальных давлений молекул триэтиламина и 3,5-динитро-2(Н)-пиридола в насыщенном паре должны быть

Таблица 4. Величины парциальных давлений (Па) триэтиламина (p_2) и 3,5-динитро-2(Н)-пиридона (p_1)

Условие сублимации	Давление			Температура, К
	p_1	p_2	общее	
Кнудсен	3.75×10^{-3}	2.86×10^{-3}	6.61×10^{-3}	382
Замкнутый объем	$*3.27 \times 10^{-3}$	$*3.27 \times 10^{-3}$	$*6.54 \times 10^{-3}$	
Кнудсен	1.18×10^{-1}	0.90×10^{-1}	2.08×10^{-1}	406
Замкнутый объем	$*1.03 \times 10^{-1}$	$*1.03 \times 10^{-1}$	$*2.06 \times 10^{-1}$	

* Соответствует минимуму общего давления.

Таблица 5. Значения энтальпий сублимации молекул $(C_2H_5)_3N$ и $HOOC_5H_2N(NO_2)_2$ из конденсированной фазы комплекса кобальта*

$\Delta_s H^0(T)$, кДж/моль		
$[(C_2H_5)_3N-15]^+$	$[(OC_5H_2N)(NO_2)_2]^+$	Интервал температуры, К
148.9 ± 6.8	141.9 ± 1.4	353–425
133.5 ± 14.8	129.7 ± 0.8	350–430
149.9 ± 5.7	149.9 ± 1.7	353–427
149.6 ± 5.4	133.8 ± 11.7	352–422
132.4 ± 5.9	131.6 ± 2.3	355–420
Среднее	Среднее	
142.9 ± 11.9	137.9 ± 9.1	

* Рекомендованное значение: 140.4 ± 14.0 кДж/моль.

равны в замкнутом объеме или должны быть равны молекулярные потоки этих молекул при парообразовании из эффузионной камеры.

Данные по изотермической сублимации комплекса кобальта и конгруэнтный характер парообразования 3,5-динитро-2-пиридоната триэтиламиния $C_5H_2NO(NO_2)_2(C_2H_5)_3NH$ позволили по уравнению Герца–Кнудсена и основному уравнению масс-спектрометрии

$$q_i = k/\sigma_i S_{эфф} (TM_j/2\pi R)^{1/2} \int_0^t I_j dt, \quad (3)$$

$$p_j = k_j I_j T, \quad (4)$$

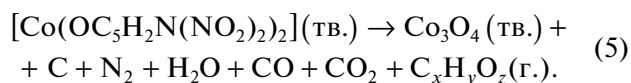
где $S_{эфф}$ – эффективная площадь эффузии, k_j – константа прибора, M_j – молярная масса j -го компонента газовой фазы, t – время сублимации, σ_j – полное сечение ионизации j -го компонента газовой фазы, I_j – полный ионный ток, образованный при ионизации j -го компонента газовой фазы, T – температура сублимации, рассчитать абсолютные величины парциальных давлений компонентов насыщенного пара над комплексом кобальта. Результаты расчетов представлены в табл. 4, в которой также приведены величины парциальных давлений (отмеченные звездочкой), соответствующие минимуму общего давле-

ния, т.е. при сублимации препарата в замкнутом объеме.

Исследованием температурных зависимостей интенсивностей ионных токов $I_{[(C_2H_5)_3N-15]}^+$, $I_{[(C_5H_2NO)(NO_2)_2]}^+$ в интервале 350–430 К по уравнению Клаузиуса–Клапейрона методом наименьших квадратов была рассчитана энтальпия сублимации триэтиламиния и 3,5-динитро-2-пиридоната из конденсированной фазы комплекса кобальта (табл. 5). Значения энтальпий, полученные по различным ионам в пределах ошибок, согласуются друг с другом. Этот результат совместно с данными табл. 4 можно рассматривать как прямое подтверждение конгруэнтного характера парообразования 3,5-динитро-2-пиридоната триэтиламиния. Рекомендованное значение энтальпии, приведенное в табл. 5, получено как среднеарифметическое по всем независимым экспериментам. Согласно этому значению, энтальпия гетерофазной реакции (2) равна $\Delta H_T^\circ = 561.6 \pm 23.7$ кДж/моль.

Количественно описать процесс парообразования *buc*(3,5-динитро-2-пиридоната)кобальта(II) $[Co(OC_5H_2N(NO_2)_2)_2]$ не удалось. После завершения сублимации 3,5-динитро-2-пиридоната триэтиламиния (реакция (2)) в эффузионной камере остался труднолетучий остаток *buc*(3,5-динитро-2-пиридоната)кобальта(II), процесс

парообразования (термического разложения) которого начал заметно протекать при температуре >530 К. Об этом свидетельствует появление в масс-спектре высоких интенсивностей ионов с массовыми числами $m/z = 14, 18, 28, 44$, которые соответствуют молекулам H_2O, N_2, CO, CO_2 и др. По истечении определенного промежутка времени при температуре 650 К интенсивности ионных токов уменьшились и стали соответствовать фоновым значениям прибора. Последующий постепенный подъем температуры эффузионной камеры до температуры 700 К не приводил к каким-либо заметным изменениям в масс-спектре остаточной газовой фазы масс-спектрометра. Наблюдаемая картина свидетельствует об окончании термического разложения $[Co(OC_5H_2N(NO_2)_2)_2]$. По окончании этой части эксперимента в эффузионной камере остался нелетучий остаток, который, по данным РФА, представлял собой аморфную фазу серо-черного цвета, содержащую, согласно рентгеновскому флуоресцентному анализу, кобальт. Так как масса аморфной фазы составляет около 35% общей массы исходного комплекса, можно предположить, что конечными продуктами являются углерод и смешанный оксид кобальта Co_3O_4 , и представить третью стадию термического разложения в виде схемы (5), хорошо согласующейся с результатами EDX-анализа.



Эксперимент по полной изотермической сублимации комплексного соединения кобальта позволил подтвердить, что исследуемое соединение *тетраakis*(3,5-динитро-2-пиридонат)кобальта(II) *бис*(триэтиламмоний) содержит небольшое количество избыточного триэтиламина. Этот факт может быть объяснен либо образованием устойчивого нестехиометрического соединения типа твердого раствора на основе *тетраakis*(3,5-динитро-2-пиридонат)кобальта(II) *бис*(триэтиламмония) и триэтиламина с общей формулой $[Co(OC_5H_2N(NO_2)_2)_4] \cdot ((C_2H_5)_3NH)_2 \cdot x(C_2H_5)_3N$ (в данном случае $x = 0.2$), либо адсорбцией триэтиламина на поверхности кристаллов. Таким образом, в данном исследовании найдены термодинамические характеристики *тетраakis*(3,5-динитро-2-пиридонат)кобальта(II) *бис*(триэтиламмония), показан процесс его парообразования в виде молекул 3,5-динитро-2-пиридоната триэтиламмония и конденсированной фазы *бис*(3,5-динитро-2-пиридонат)кобальта(II) (реакция (2)) и представлен его состав в виде аддукта $Co[(C_5H_2O(NO_2)_2)_2] \cdot 2[(C_2H_5)_3NHOC_5H_2(NO_2)_2]$.

В заключение отметим, что данный комплекс кобальта можно рассматривать как перспективный материал при создании газовых сенсоров, где

рабочим телом является аморфный оксид кобальта Co_3O_4 .

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu F., Li C., Hu Y., Zhang L. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 304. № 2. P. 369.
2. Wang G., Shen X., Horvat J. et al. // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. № 11. P. 4357.
3. Jogade S.M., Suttrave D.S., Gothe S.D. // Intern. J. Adv. Res. Phys. Sci. 2015. V. 2. № 10. P. 36.
4. Li W., Xu L., Chen J. // Adv. Funct. Mater. 2005. V. 15. P. 851.
5. Koza J.A., He Z., Miller A.S., Switzer J.A. // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 3567.
6. Liu C., Liu Q., Bai L. et al. // J. Mol. Catal. A. 2013. V. 70. P. 1.
7. Matea V.R., Shiraib M., Rodea C.V. // Catal. Commun. 2013. V. 33. P. 66.
8. Sun C., Su X.T., Xiao F. et al. // Sens. Actuators. B. 2011. V. 157. P. 681.
9. Tan J., Dun M., Li L. et al. // Sens. Actuators. B. 2017. V. 249. P. 44.
10. Tan W., Tan J., Li L. et al. // Sens. Actuators. B. 2017. V. 249. P. 66.
11. Zhou T., Zhang T., Deng J. et al. // Sens. Actuators. B. 2017. V. 242. P. 369.
12. Vetter S., Haffer S., Wagner T. et al. // Sens. Actuators. B. 2015. V. 206. P. 133.
13. Jung D., Han M., Lee G.S. // Sens. Actuators. B. 2014. V. 204. P. 596.
14. Li Z., Lin Z., Wang N. et al. // Sens. Actuators. B. 2016. V. 235. P. 222.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.063>
15. Navale S.T., Liu C., Gaikar P. et al. // Sens. Actuators. B. 2017. V. 245. P. 524.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.195>
16. Fort A., Panzardi E., Vignoli V. et al. // Sensors. 2019. V. 19. P. 760.
17. Yang H., Ouyang J., Tang A. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 8006.
18. Qi Q., Chen Y., Wang L. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 1.
19. Nam H.-J., Sasaki T., Koshizaki N. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 23081.
20. Metody polucheniya khimicheskikh reaktivov i preparatov (Methods for the Preparation of Chemicals), Moscow: IREA, 1971. V. 23. P. 150.
21. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
22. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
23. Alvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M. // New J. Chem. 2002 V. 26. P. 996.