

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК (546.732+547–32):(54–384):53.096

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КИСЛЫХ КАРБОКСИЛАТОВ КОБАЛЬТА(II)
С АНИОНАМИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2020 г. С. А. Семенов^{а, *}, В. Ю. Мусатова^а, Д. В. Дробот^а, Г. И. Джардималиева^б

^аМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

^бИнститут проблем химической физики РАН,

пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: srg.semenov@gmail.com

Поступила в редакцию 11.04.2019 г.

После доработки 23.06.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Исследовано термическое разложение кислых карбоксилатов кобальта (ККК) с анионами ненасыщенных дикарбонновых кислот методом ТГА/ДТА в сочетании с ДСК-анализом и масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитического разложения. Определены температурные интервалы основных стадий термического разложения ККК: 1) дегидратация – 50–225°C; 2) полимеризация дегидрированного карбоксилата – 210–450°C; 3) декарбосилирование – 370–500°C. Сделан вывод, что перечисленные стадии могут накладываться одна на другую и протекать одновременно.

Ключевые слова: метод ТГА/ДТА, ДСК-анализ, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044457X20010146

ВВЕДЕНИЕ

Метод контролируемого термолитического разложения является наиболее простым, эффективным, экономичным и воспроизводимым методом получения металлосодержащих наночастиц [1] и металлополимерных нанокомпозитов типа “ядро–оболочка” [2, 3]. Термическое разложение карбоксилатов металлов привлекает внимание исследователей ввиду как фундаментальных аспектов, так и технологических приложений. Продукты их термолитического разложения представляют интерес в качестве катализаторов, сенсорных и магнитных материалов, керамики и т.д. [4–6], а сами соли ненасыщенных дикарбонновых кислот применяются в качестве покрытий с антибактериальными свойствами и лекарственных веществ [7–9]. Синтетическая стратегия получения многих металлооксидных наноматериалов или, например, квантовых точек базируется на первоначальном генерировании из исходных соединений интермедиатных карбоксилатных комплексов в качестве прекурсора для последующего их термолитического разложения [10, 11].

В работе [12] в результате термолитического разложения гексапропионатоферрата(III) магния получены наночастицы $MgFe_2O_4$. Термическим разложением координационных цинксодержащих полимеров, включающих в свой состав N-оксиды никотиновой, пиколиновой и изоникотиновой кислот, синтезированы наночастицы оксида цинка(II)

[13]. В результате термолитического разложения триоксалатоферрата(III) калия получены наночастицы оксидов железа [14]. Термолитическое разложение терефталата циркония в присутствии N,N-диметилформамида позволило получить композит на основе пористого углерода, содержащего наночастицы диоксида циркония [15]. В работе [16] изучен механизм как изотермического, так и неізотермического разложения γ - $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Устойчивые водные дисперсии наночастиц ферритов кобальта и марганца получены путем термолитического разложения соответствующих пивалатных комплексов в среде поливинилпирролидона и триэтиленгликоля [17]. В результате термического разложения ацетата кадмия в присутствии тиомочевины в среде поливинилового спирта (ПВС) получена тонкая пленка нанокомпозита CdS/ПВС [18].

Ранее нами синтезированы и охарактеризованы кислые дикарбоксилаты кобальта(II) (ККК) ненасыщенных дикарбонновых кислот (малеиновой (MalA), итаконовой (ItA), аллилмалеиновой (AlMalA), глютаконовой (GlutA), цис, цис-муконовой (MucA)) с использованием термического, элементного анализов и ИК-спектроскопии. Установлено, что в случае ацетилендикарбонной кислоты образуется цепочечный координационный полимер [19].

Проведен термолитический синтез ККК в атмосфере аргона при температуре $335 \pm 1^\circ C$. По-

лученные наноконпозиты исследованы методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, элементного анализа и ИК-спектроскопии [19]. Установлено, что синтезированные металлополимерные наноконпозиты представляют собой черные порошки, состоящие из двух структурных элементов: в органическую полимерную матрицу, согласно данным РФА, внедрены сферические наночастицы Co_3O_4 и CoO (структурные типы *cF8/2* и *hP4/3*), а также $\alpha\text{-Co}$ (*hP2/1*) и $\beta\text{-Co}$ (*cF4/1*) структуры “ядро–оболочка”. Термолиз карбоксилатов (MalA, ADCA, AlMalA, GlutA, MucA) кобальта приводит к образованию CoO (структурный тип *cF8/2*) и Co_3O_4 (структурный тип *cF56/2*), за исключением малеината кобальта, термолиз которого приводит только к образованию CoO . Некоторые полученные композиты содержат помимо перечисленных фаз CoO других структурных типов. Так, композит, полученный в результате термолиза малеината кобальта, содержит CoO (*hP4/3*), а при использовании глутаконата кобальта был получен продукт, содержащий кроме перечисленных фаз также и CoO (*cF8/3*). Полученные композиты содержат наряду с оксидными фазами примеси металлического кобальта. Так, композит, полученный в результате термолиза малеината и глутаконата кобальта, помимо перечисленных фаз содержит $\alpha\text{-Co}$ (*hP2/1*), а продукты термолиза малеината, *цис,цис*-муконата и глутаконата кобальта содержат $\beta\text{-Co}$ (*cF4/1*) [19].

Полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ рассчитана энтальпия реакции образования ККК (ΔH_p°). Определен размер НЧ, установлена связь между средним диаметром НЧ ($d_{\text{ср}}$) и ΔH_p° [19].

Изучены микроструктура и магнитные характеристики полученных наноконпозитов: максимальная и остаточная намагниченность, коэрцитивная сила [19].

Результаты исследований методами ДТА, ТГ и ДТГ акрилата кобальта, а также ненасыщенных карбоксилатов ряда других переходных металлов приведены в работе [20], кислых малеинатов никеля, марганца, железа и кобальта – в работе [21]. Настоящая работа посвящена исследованию термического разложения ККК методом ТГА/ДТА в сочетании с ДСК-анализом и масс-спектрометрией газообразных продуктов термолиза. Ранее метод ТГА/ДТА в сочетании с ДСК-анализом и масс-спектрометрией был успешно использован для изучения термического разложения ацетиленидикарбоксилата цинка [22], цитрата аммония-цинка [23], двойных комплексных соединений,

содержащих анион $[\text{FeMn}(\text{CN})_6]^{2-}$ [24], непредельных дикарбоксилатов никеля [13].

Систематические исследования термолиза непредельных карбоксилатов металлов, опубликованные ранее [2, 3, 25, 26], позволили выявить общность характера их превращений, состоящую в последовательности трех основных макростадий:

1) дегидратации кристаллогидратов мономеров ($t_{\text{терм}} < 275^\circ\text{C}$) с одновременной перестройкой лигандного окружения, сопровождаемой выделением части карбоксилатных лигандов (дегидратация акрилата железа(III) $[(\text{Fe}_3\text{O})(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]\text{OH}$ приводит к изменению строения фрагмента Fe_3O и способствует процессу отщепления $\text{CH}_2=\text{CHCOO}$ -групп [27]; при дегидратации акрилата кобальта $\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит изменение дентатности части $\text{CH}_2=\text{CHCOO}$ -лигандов, которое приводит к неравноценности связей $\text{M}-\text{O}$. Далее происходит разрыв слабой связи $\text{M}-\text{O}$ с образованием радикала $\text{CH}_2=\text{CHCOO}\cdot$ и дальнейшим выделением CO_2 и C_2H_4 [28]);

2) твердофазной полимеризации перестроившегося дегидратированного мономера ($t_{\text{терм}} \approx 125\text{--}360^\circ\text{C}$);

3) декарбоксилирования образовавшегося (со)полимера при высоких температурах ($t_{\text{терм}} > 250^\circ\text{C}$); с последним процессом связано основное газовыделение и потеря массы образцом при термолизе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кислых карбоксилатов кобальта описан ранее [16]. ДСК-анализ и термогравиметрические измерения выполнены на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$, объединенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403CAeolus. Скорость нагрева составляла 10 град/мин, атмосфера – аргон.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первой стадией термических превращений ККК, в соответствии с [2, 3, 19–21], является дегидратация. В случае кислого итаконата кобальта на кривой ДСК наблюдаются эндотермические пики с минимумами при $t = 99.2$ и 130.5°C , отвечающие за процесс дегидратации (рис. 1). Необходимо отметить, что исследуемые ККК представляют собой молекулярные комплексы, что было показано ранее на примере кислых малеинатов $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ [26].

Незначительная потеря массы при температуре 99.2°C связана с удалением остатка адсорбционной воды и сопровождается максимумом на кривой МС (массовое число, $m/e = 18, 17$). Второй

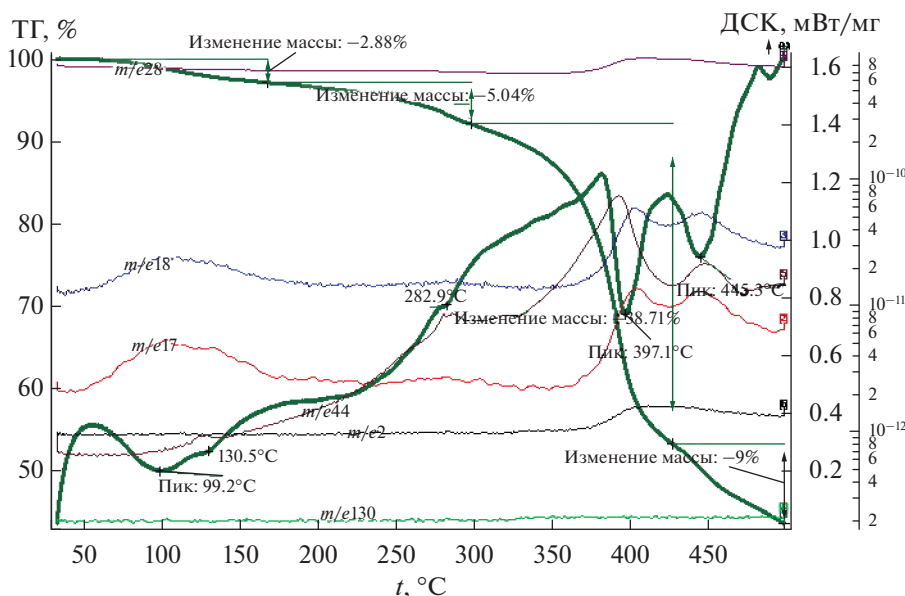


Рис. 1. Данные ТГА, ДСК и масс-спектры CoIt (скорость нагрева 10 град/мин, аргон). Общая потеря массы 56.1%.

эндотермический пик с минимумом наблюдается при 130.5°C и соответствует потере 0.5 молекулы кристаллизационной воды. По-видимому, одна из молекул воды становится мостиковой. По расчету, удалению четырех молекул воды соответствует потеря массы 18.5%, что происходит до температуры 373°C. Потеря массы на стадии дегидратации составляет 2.9%.

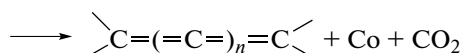
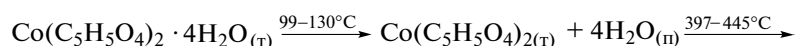
Процессу дегидратации итаконата кобальта при термолизе на воздухе в режиме термоанализа соответствует эндотермический пик с минимумом при температуре 170°C [19]. По данным работы [20], дегидратация акрилата кобальта происходит в интервале температур 140–180°C, а малеината кобальта – 120–160°C.

Следующей стадией термических превращений ККК, в соответствии с [2, 3, 19, 20], является твердофазная полимеризация дегидратированного мономера, которая для итаконата кобальта происходит в интервале температур 283–330°C и сопровождается небольшой потерей массы (3.4%). На кривой ДСК наблюдается экзотермический пик с максимумом при 305°C, относящийся к процессу полимеризации.

Полимеризация акрилата кобальта, согласно [20], происходит при 270°C, а малеината кобальта в диапазоне температур 215–245°C.

Третьей стадией термических превращений ККК является декарбоксилирование образованного полимера до металлосодержащей фазы и бескислородной полимерной матрицы. В соответствии с работами [2, 3, 19, 20], она происходит при температуре >250°C, а согласно [13] – при температуре 290–450°C. На этой стадии происходит основное газовыделение в виде CO, CO₂ (кривые с $m/e = 28$ и 44). На кривой ДСК итаконата кобальта реакции полного декарбоксилирования соответствуют два эндопика с минимумом при 397.1 и 445.3°C (рис. 1), где происходит основное газовыделение в виде CO₂. Потеря массы на этой стадии составляет 28.4%. Общая потеря массы составляет 56.1%.

Следует отметить, что в реальных процессах перечисленные стадии часто накладываются одна на другую. Так, при термолизе итаконата кобальта, рассматриваемого в настоящей работе, полимеризация инициирует частичное декарбоксилирование, сопровождающееся выделением CO₂, которое начинается уже при температуре 283°C, на что указывает рост кривой МС (массовое число $m/e = 44$). Из рис. 1 видно, что кривые МС, соответствующие выделению CO и H₂ (массовые числа $m/e = 28$ и 2 соответственно), симбатны, их рост наблюдается при температуре 380°C. В ходе декарбоксилирования в соответствии со схемой



(1)

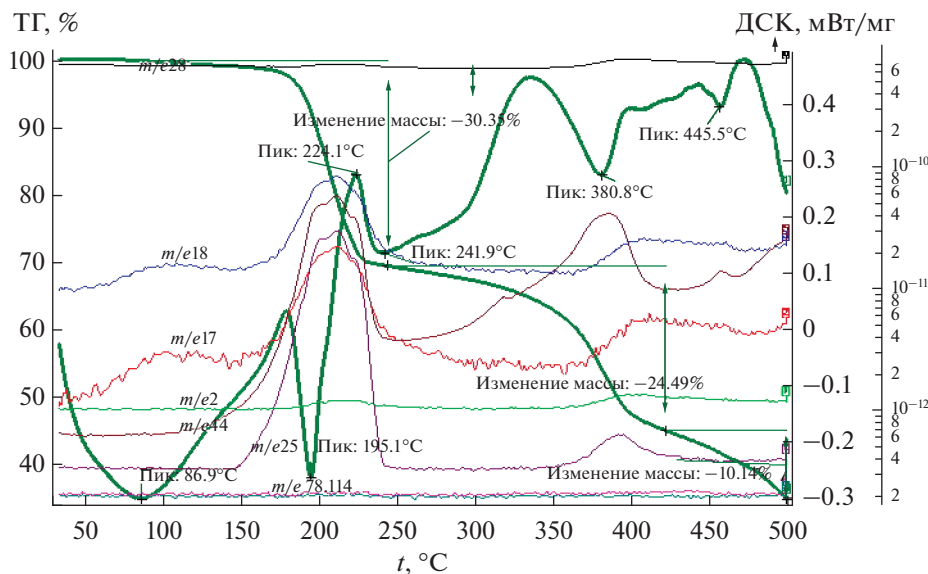
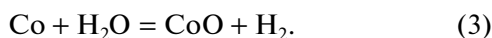
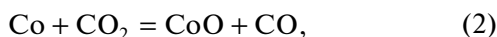


Рис. 2. Данные ТГА, ДСК и масс-спектры CoADC (скорость нагрева 10 град/мин, аргон). Общая потеря массы 64.5%.

образуются наночастицы β -Co (структурный тип *cF4/1*), которые взаимодействуют с CO_2 и H_2O с выделением соответственно CO и H_2 начиная с 380°C :



Расчет теплового эффекта реакций по уравнению Кирхгоффа в интегральной форме в допущении о независимости теплоемкостей продуктов реакций и исходных веществ от температуры показал, что реакции сопровождаются эндотермическим эффектом ($\Delta H_{653(t)}^\circ = +52.1$ кДж/моль для реакции (2) и $\Delta H_{653(t)}^\circ = +11.8$ кДж/моль для реакции (3)), что свидетельствует о более сложных процессах, протекающих при термолитезе.

Следует отметить, что, согласно [29], реакция (3) возможна при действии пара на нагретый до красного каления металл, что соответствует $850\text{--}900^\circ\text{C}$. Протекание реакции (3) в наших условиях связано с повышенной реакционной способностью наночастиц кобальта [30].

В случае ацетилендикарбоксилата кобальта (рис. 2) на кривой ДСК наблюдаются два эндотермических пика с минимумами при температурах 86.9 и 195.1°C , отвечающие за процесс дегидратации и лежащие в диапазоне температур $50\text{--}210^\circ\text{C}$ (табл. 1). Потеря массы при 86.9°C незначительна и связана с удалением остатка адсорбционной воды. Она сопровождается небольшими максимумами на кривых МС с $m/e = 17$ и 18 . Потеря массы при температуре 195.1°C составляет 7.5% , что соответствует удалению одной кристал-

лизационной молекулы воды. Это приводит к нестабильности молекулы ацетилендикарбоксилата кобальта и вызывает ее частичное декарбоксилирование. Полное удаление двух молекул воды происходит при температуре 208°C . При 215°C наблюдается максимум на кривой МС с $m/e = 26$, что говорит о выделении ацетилена и свидетельствует о том, что при данной температуре в связи с нестабильностью молекулы происходит частичное разрушение ацетилендикарбоксилата кобальта. В свою очередь, частичное декарбоксилирование подтверждается наблюдаемыми нами максимумами на кривых МС с $m/e = 18, 17, 44$ при этой же температуре, которые свидетельствуют о выделении воды и CO_2 . Потеря массы на стадии дегидратации составляет 19.0% .

Два экзотермических пика в диапазоне температур $210\text{--}370^\circ\text{C}$ с максимумами при 224 и 340°C связаны с полимеризацией дегидратированного полимера. Потеря массы на стадии полимеризации составляет 22.8% .

Следует отметить, что особенности термического поведения анализируемого выше комплекса согласуются с данными работы [31], в которой с помощью квантово-химических расчетов (DFT) оценена энергия дегидратации кристаллогидратов ацетилендикарбоксилатов кобальта и цинка, составляющая $150\text{--}200$ кДж/моль $^{-1}$. Показано, что столь большая величина этой энергии может приводить к механохимической активации разрушения кристаллической структуры при их дегидратации и инициировании полимеризации, которая происходит вслед за дегидратацией.

Окончательному декарбоксилированию соответствуют эндотермические пики на кривой ДСК

Таблица 1. Формульный состав и температурные интервалы основных стадий термического превращения карбоксилатов кобальта

Исходная кислота	Полученный карбоксилат [19]	Стадии термического превращения, °С		
		дегидратация	полимеризация	декарбоксилирование
Малеиновая	$\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50–220	225–275	390–485
Итаконовая	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	55–170	283–330	385–480
Ацетилендикарбоновая	$\text{CoC}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50–210	210–370	370–475
Аллилмалоновая	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	65–225	346–382	405–500
Цис,цис-муконовая	$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	70–170	350–450	445–500

с минимумами при температурах 381 и 455°С. На данной стадии происходит газовыделение в виде CO_2 (пики $m/e = 44$). Потеря массы на данной стадии составляет 18.8%, общая потеря массы – 64.5%.

Ход кривых МС, соответствующих выделению CO и H_2 , объясняется протеканием реакций (2) и (3), наблюдается рост выделения этих газов при температурах 215–230 и 380–390°С.

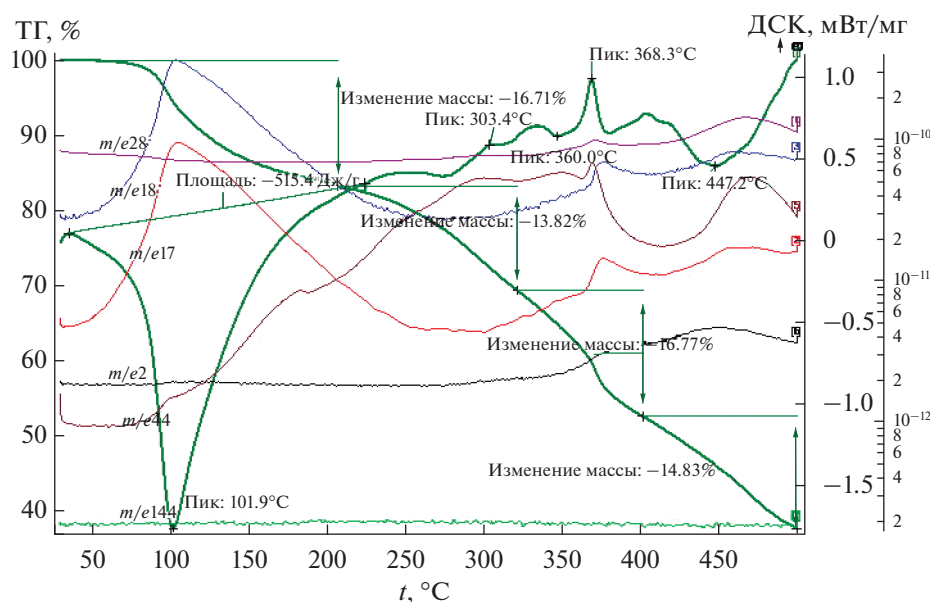
При термоллизе ацетилендикарбоксилата кобальта в атмосфере аргона в течение 9 ч при температуре 335°С образуется 99.4% Co_3O_4 и 0.6% CoO (пр. гр. *cF8/2*).

В случае кислого аллилмалоната кобальта (рис. 3) на кривой ДСК наблюдается один эндотермический пик с минимумом при 101.9°С (тепловой эффект составляет 515.4 Дж/г), обусловленный дегидратацией, что подтверждается максимумами на МС-кривых с $m/e = 17$ и 18. Расчеты показывают, что при этой температуре теряется

одна молекула воды. Потеря массы на стадии дегидратации составляет 17.4%.

Процессу полимеризации дегидратированного карбоксилата соответствует экзопик на кривой ДСК с максимумом при температуре 368°С. Полимеризация сопровождается максимумами на кривых МС с $m/e = 28, 44, 18, 17$ и 2, что свидетельствует о выделении CO , CO_2 , H_2O и H_2 . Выделение упомянутых газов при данной температуре свидетельствует о том, что полимеризация приводит к нестабильности молекулы аллилмалоната кобальта и инициирует процесс декарбоксилирования. В ходе декарбоксилирования образуются наночастицы металлического кобальта, которые реагируют с H_2O и CO_2 в соответствии с реакциями (2) и (3) с выделением CO и H_2 . Потеря массы на стадии полимеризации составляет 9.8%.

На кривой ДСК процессу полного декарбоксилирования отвечает эндотермический пик с минимумом при 405–500°С и максимумом на


Рис. 3. Данные ТГА, ДСК и масс-спектры CoAlMal (скорость нагрева 10 град/мин, аргон). Общая потеря массы 61.9%.

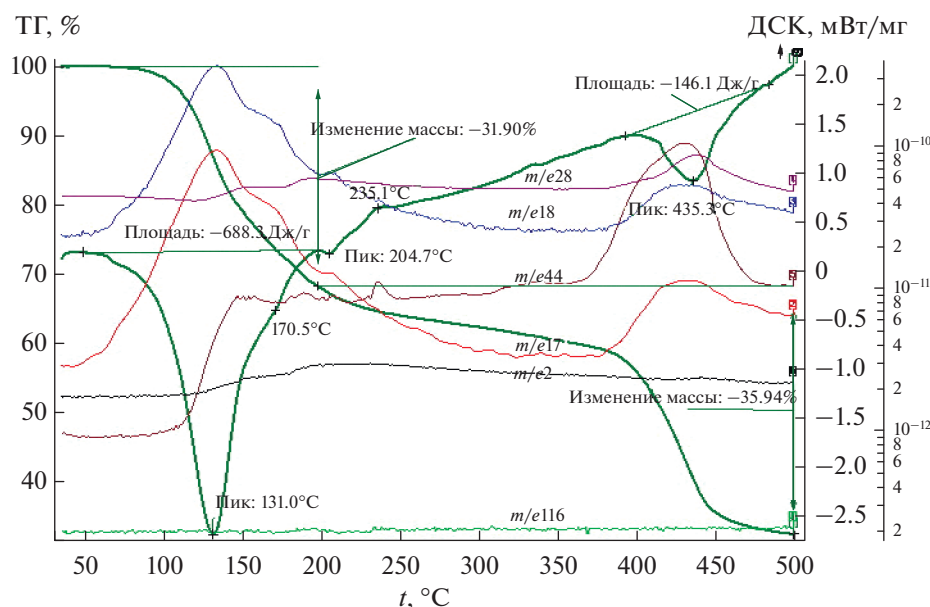


Рис. 4. Данные ТГА, ДСК и масс-спектры CoMal (скорость нагрева 10 град/мин, аргон). Общая потеря массы 67.6%.

кривой МС с $m/e = 44$, что связано с выделением CO_2 . Декарбокислирование вызывает появление наночастиц кобальта и, согласно реакциям (2), (3), выделение CO и H_2 , что сопровождается максимумами на кривых МС с $m/e = 28$ и 2. Потеря массы на данной стадии составляет 14.1%, общая потеря массы – 61.9%.

При термоллизе аллилмалоната кобальта в атмосфере аргона в течение 9 ч при температуре 335°C образуется 18.5% CoO (пр. гр. $cF8/2$) и 81.5% Co_3O_4 [16].

В случае кислого малеината кобальта (рис. 4) на кривой ДСК наблюдаются четко выраженный эндотермический пик с минимумом при 131°C и плечом при 171°C (тепловой эффект составляет 688.3 Дж/г) и небольшой пик при 205°C, вызванные дегидратацией, что подтверждается максимумами на кривых МС с $m/e = 17$ и 18. Расчет показывает, что при температуре 131°C теряются 2.5 молекулы кристаллизационной воды. Дробное число молекул воды объясняется тем, что одна молекула воды становится мостиковой, связывая две молекулы частично дегидратированного карбоксилата.

При температуре 131°C наблюдается также рост кривой МС, соответствующей $m/e = 44$, достигая максимального выделения CO_2 при 150°C. Это говорит о том, что дегидратация сопровождается выделением CO_2 и частичным декарбокислированием, которое в свою очередь, приводит к образованию и росту, наночастиц кобальта и протеканию реакций (2) и (3), в результате чего выделяются CO и H_2 (рост кривых МС с $m/e = 28$ и 2).

Потеря массы на стадии дегидратации составляет 34.6%.

Процессу полимеризации частично дегидратированного карбоксилата соответствует экзопик на кривой ДСК с максимумом при 235°C. При этой же температуре наблюдается максимум на кривой МС с $m/e = 44$, отвечающий за процесс частичного декарбокислирования. Потеря массы на стадии полимеризации составляет 2.1%.

За процесс полного декарбокислирования отвечает эндотермический пик с минимумом при 435°C на кривой ДСК (тепловой эффект составляет 146.1 Дж/г), который сопровождается максимумом на кривой МС с $m/e = 44$, соответствующий выделению CO_2 . При этой же температуре происходит выделение CO по реакции (2), что подтверждается кривой МС с максимумом, отвечающим $m/e = 28$. Выделение H_2 (кривая МС с $m/e = 2$) происходит достаточно равномерно, достигая своего максимального значения при 200°C. Потеря массы на данной стадии составляет 25.0%. Общая потеря массы составляет 67.6%.

При термоллизе малеината кобальта в атмосфере аргона в течение 9 ч при температуре 335°C образуется 50.8% CoO (пр. гр. $cF8/2$), 37.2% CoO ($hP4/3$), 3.7% $\alpha\text{-Co}$ ($hP2/1$) и 4.7% $\beta\text{-Co}$ ($cF4/1$) [16].

В случае кислого *цис,цис*-муконата кобальта (рис. 5) на кривой ДСК наблюдается эндотермический пик с минимумом при 101°C. Расчет показывает, что при этой температуре теряется 0.7 молекул кристаллизационной воды. Потеря воды при этой температуре подтверждается максимумами на кривых МС с $m/e = 17$ и 18. Потеря массы на стадии дегидратации составляет 8.6%.

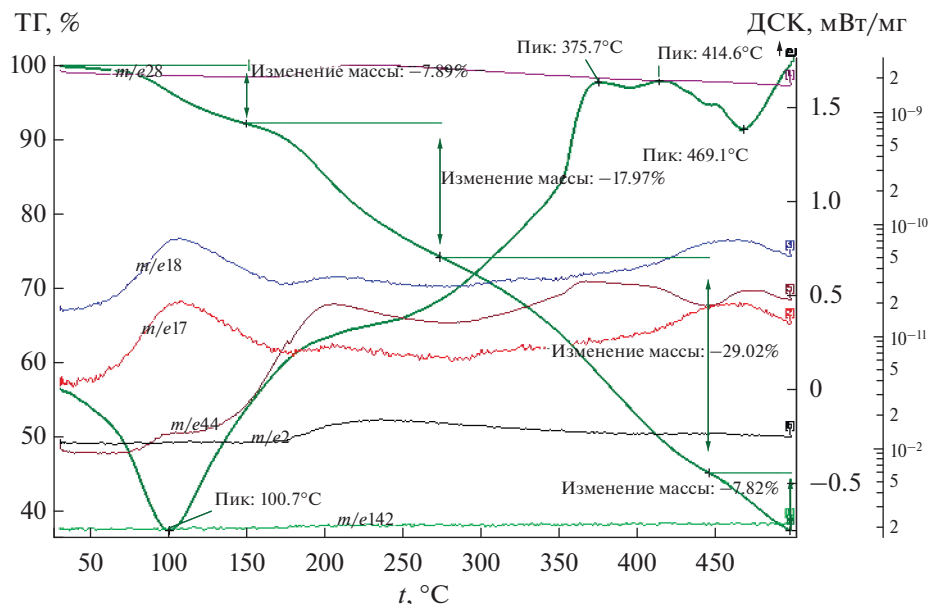


Рис. 5. Данные ТГА, ДСК и масс-спектры СоМис (скорость нагрева 10 град/мин, аргон). Общая потеря массы 62.4%.

При температуре 101°C наблюдается рост кривой МС, соответствующей $m/e = 44$, достигая максимального выделения CO_2 , а также CO и H_2 ($m/e = 28, 2$) в диапазоне температур 210–230°C. Это говорит о том, что дегидратация вызывает выделение CO_2 вследствие частичного декарбоксилирования, которое, в свою очередь, приводит к росту выделения CO и H_2 и началу образования наночастиц кобальта, сопровождаемому протеканием реакций (2) и (3).

Полимеризации соответствуют два экзотермических пика с максимумами на кривой ДСК при 376 и 415°C. Полимеризации сопутствует частичное декарбоксилирование, на что указывает выделение CO_2 в диапазоне температур 350–450°C, которое сопровождается широким максимумом на кривой МС с $m/e = 44$. Потеря массы на стадии полимеризации составляет 19.3%.

На кривой ДСК наблюдается эндотермический пик с минимумом при 469.1°C, вызванный полным декарбоксилированием и сопровождаемый максимумом на кривой МС выделения CO_2 . На стадии декарбоксилирования потеря массы составляет 7.8%. Общая потеря массы составляет 62.7%.

При термоллизе *цис,цис*-муконата кобальта в атмосфере аргона в течение 9 ч при температуре 335°C образуется 82.4% Co_3O_4 , 16.1% CoO (пр. гр. $cF8/2$) и 1.6% $\beta\text{-Co}$ ($cF4/1$) [16].

Общая потеря массы для всех образцов лежит в пределах 56.1–67.6%.

Обобщенные данные по температурным интервалам основных стадий термических превра-

щений ненасыщенных дикарбоксилатов кобальта приведены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования термического разложения ненасыщенных кислых дикарбоксилатов кобальта позволяет сделать следующие выводы. В процессе термического разложения изученные в настоящей работе карбоксилаты претерпевают три стадии:

1) дегидратации, протекающей в области температур 50–225°C;

2) полимеризации дегидратированного карбоксилата, экзопики с максимумами в области температур 210–450°C;

3) декарбоксилирования, эндопики с минимумами на кривой ДСК и максимумами на кривых МС с $m/e = 44$ в области температур 370–500°C.

Как видно из полученных данных, перечисленные стадии могут накладываться одна на другую и протекать одновременно.

Кроме того, термическое разложение сопровождается сопутствующими химическими процессами. Например, образующиеся в ходе декарбоксилирования наночастицы металлического кобальта вступают в реакцию с присутствующими в реакционном объеме углекислым газом и водой, образуя при этом оксид кобальта, CO и H_2 .

Кроме стадий термического разложения, которые присущи всем изученным карбоксилатам, термолиз конкретных карбоксилатов имеет и индивидуальные особенности. Так, при термоллизе ацетилендикарбоксилата кобальта, в отличие от

других карбоксилатов, наблюдается выделение ацетилена при температуре 195.1°C, что сопровождается частичным разрушением молекулы ацетилендикарбоксилата кобальта.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00342 и 19-03-00237).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аль Хазраджи А.Х., Крылов А.В., Куликова М.В. и др.* // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 6. С. 28.
2. *Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Dzhardimalieva G.I.* Russ. Chem. Rev. 2011. Т. 80. № 3. С. 257. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n03ABEH004079>
3. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* Металлополимерные гибридные наноконкомпозиты. М.: Наука, 2015.
4. *Li Y., Yang X.-Y., Feng Y. et al.* // Critical Rev. Solid State Materials Sci. 2012. V. 37. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1080/10408436.2011.606512>
5. *Malik A.-S., Duncan M.J., Bruce P.G.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2123.
6. *Frost R.L., Martens W., Adebajo M.O.* // J. Therm. Anal. Cal. 2005. V. 81. P. 351.
7. *Ali-Mohamed A.Y.* // J. Coord. Chem. 1993. V. 29. № 3. P. 233.
8. *Чук Ф.Т., Колева М., Михайлова С.* // Фармация. 1988. Т. 38. С. 16.
9. *Alam K.M., Kaniz F.M., Gulzar A.* // Pakistan J. Sci. and Ind. Res. 1987. V. 30. P. 707.
10. *Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 2854.
11. *Yu W.W., Wang Y.A., Peng X.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 4300.
12. *Randhawa B.S., Kaur H., Dosanjh H.S., Singh J.* // Ceramics International. 2016. V. 42. № 7. P. 8891. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.142>
13. *Marandi F., Hashemi L., Morsali A., Krautscheid H.* // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. V. 32. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.02.022>
14. *Saritha A., Raju B., Rao D.N. et al.* // Advanced Powder Technology. 2015. V. 26. № 2. P. 349. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.11.005>
15. *Liu S.-C., Yue Z.F., Liu Y.* // J. Porous Mater. 2015. V. 22. P. 465. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9915-y>
16. *Donkova B., Avdeev G.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 121. P. 567. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4590-4>
17. *Abdulwahab K.O., Malik M.A., O'Brien P., Timco G.A.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. V. 27. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.06.052>
18. *Saikia D., Saikia P.K., Gogoi P.K. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 131. № 1–2. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.09.011>
19. *Semenov S.A., Drobot D.V., Musatova V.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 8. P. 897. <https://doi.org/10.1134/S0036023615080161>
20. *Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Rozenberg A.S.* // J. Nanoparticle Research. 2003. V. 5. P. 497. <https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000006091.92638.a5>
21. *Yudanova L.I., Logvinenko V.A., Sheludyakova L.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 9. P. 1459. <https://doi.org/10.1134/S0036023608090180>
22. *Shershnev V.A., Dzhardimalieva G.I., Kiryukhin D.P.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 7. P. 1649. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0239-2>
23. *Van Werde K., Mondelaers D., Vanhoyland G. et al.* // J. Materials Sci. 2002. V. 37. P. 81.
24. *Домонов Д.П., Печенюк С.И., Гостева А.Н. и др.* // Вестник ЮУрГУ. Сер. хим. 2014. Т. 6. № 1. С. 5.
25. *Semenov S.A., Musatova V.Yu., Drobot D.V., Dzhardimalieva G.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 9. P. 1217. <https://doi.org/10.1134/S0036023618090164>
26. *Поролло Н.П., Алиев З.Г., Джардималиева Г.И. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 2. С. 375.
27. *Розенберг А.С., Александрова Е.И., Джардималиева Г.И. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 10. С. 1743.
28. *Александрова Е.И., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д.* // Изв. АН. Сер. хим. 1993. №2. С. 308.
29. *Гринвуд Н., Эрншо А.* Химия элементов. Т. 2. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. 670 с.
30. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М., 2007.
31. *Volkova N.N., Dzhardimalieva G.I., Krisyuk B.E. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 8. P. 2025. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1547-0>