

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β -ИМИНОКЕТОНАТОВ КОБАЛЬТА(II)

© 2021 г. С. И. Доровских*, П. А. Стабников, Л. Н. Зеленина, С. В. Сысоев, Н. Б. Морозова

*Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090 Россия*

**e-mail: dorov@niic.nsc.ru*

Поступило в Редакцию 28 июня 2021 г.

После доработки 28 июня 2021 г.

Принято к печати 13 июля 2021 г.

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и потока исследованы термические свойства β -иминокетонатов $[R^2C(NR^1)CHC(O)R^2]$ кобальта(II), получен качественный ряд летучести комплексов. Комплексы не разлагаются до температур плавления и не претерпевают фазовых переходов. Для комплекса ($R^1 = H, R^2 = Me$) измерена температурная зависимость сублимации $\ln(p/p_0) = 32.02 - 16822/T(K)$ при 402.6–433.7 К и вычислены величины $\Delta_{субл}H_{T^*}^\circ = 140 \pm 4$ кДж/моль и $\Delta_{субл}S_{T^*}^\circ = 266 \pm 10$ Дж/(К·моль).

Ключевые слова: β -иминокетонаты кобальта(II), давление насыщенного пара, термодинамические характеристики сублимации и плавления

DOI: 10.31857/S0044460X21100080

Наноматериалы на основе кобальта широко востребованы в различных областях, включая катализ [1], сенсорные приложения [2] и т. п. Перспективно применение тонких слоев Co_3O_4 в качестве фотоэлектродов для генерации водорода из воды [3–5]. Для получения слоев Co_3O_4 используются различные методы [6–9], среди которых химическое осаждение из газовой фазы (CVD) представляется одним из предпочтительных методов нанесения однородных слоев Co_3O_4 на различные материалы и подложки сложной формы [10–12].

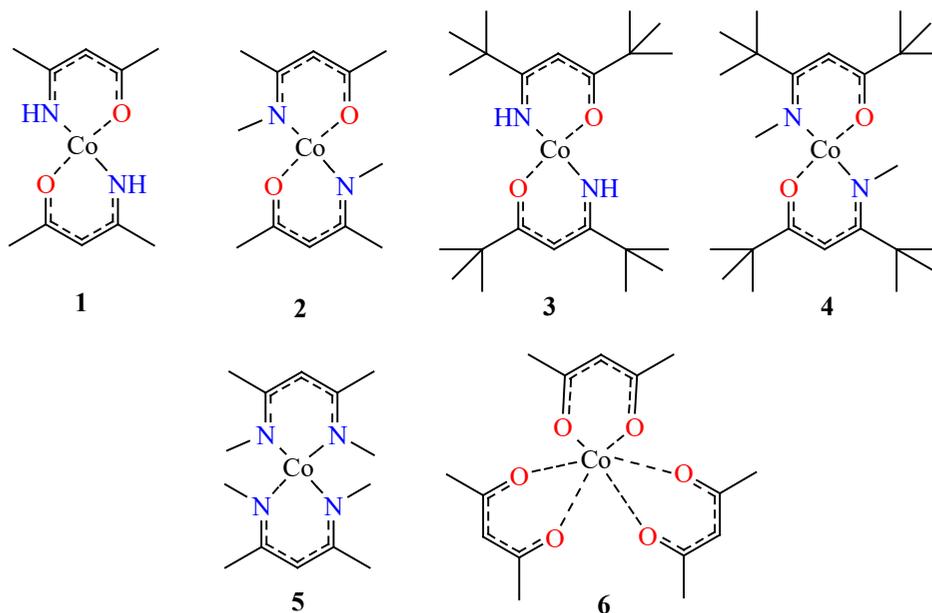
При химическом осаждении из газовой фазы эффективное управление составом, микроструктурой и толщиной функционального слоя достигается за счет варьирования параметров, которые в свою очередь предопределяются исходным соединением-прекурсором, его физико-химическими и термическими свойствами. Прекурсор должен обладать высокой летучестью (иметь давление пара более 10^{-3} Торр при температурах источника),

устойчивостью в конденсированном состоянии в источнике при нагревании, а разложение его паров должно происходить в температурном интервале, отличающемся от температурного интервала его сублимации [13].

Для осаждения наноматериалов на основе Co_3O_4 в качестве прекурсоров используются β -дикетонаты кобальта(III): $Co(tmhd)_3$ [14], $Co(acac)_3$ [15] [$acac$ – пентан-2,4-дион (ацетилацетон), $tmhd$ – 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион]. Ввиду тенденции к олигомеризации β -дикетонатов кобальта(II), за исключением $Co(tmhd)_2$ [16], в качестве прекурсоров используются их аддукты с диаминами, аминспиртами [17–19]. Перспективная альтернатива β -дикетонатам кобальта(II) – мономерные β -иминокетонаты кобальта(II).

Варьирование заместителя при донорном атоме азота в таких комплексах открывает дополнительные возможности управления их физико-химическими свойствами, а также пути химического

Схема 1.



дизайна гетерометаллических соединений-прекурсоров [20]. Несмотря на достаточное количество работ, посвященных синтезу, исследованию реакционной способности и строения β-иминокетонатов кобальта(II) [21–24], практически отсутствуют количественные данные о летучести этих соединений, детально не исследована их термостабильность в конденсированном состоянии, что

сдерживает применение β-иминокетонатов кобальта(II) в химическом осаждении из газовой фазы.

Нами исследованы термическое поведение и фазовые превращения твердое тело–жидкость, твердое тело–пар для серии β-иминокетонатов кобальта(II) $\text{Co}[\text{R}^2\text{C}(\text{NR}^1)\text{CHC}(\text{O})\text{R}^2]_2$: **1**, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ [$\text{Co}(\text{imacac})_2$], **2**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ [$\text{Co}(\text{Meimacac})_2$], **3**, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$ [$\text{Co}(\text{imtmhd})_2$], **4**, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$ [$\text{Co}(\text{Meimtmhd})_2$], и проведено сравнение летучести комплексов с их ближайшими аналогами **5**, **6** (схема 1).

Поведение β-иминокетонатов кобальта(II) в конденсированной фазе при нагревании в интервале температур 298–600 К исследовали методом термогравиметрии (ТГ). В условиях ТГ экспериментов комплексы **2**, **3** переходят в газовую фазу количественно, потеря массы комплексов **1**, **4** – 94–95% (рис. 1). На основании данных ТГ-экспериментов проведен сравнительный анализ летучести β-иминокетонатов кобальта(II) при температуре, соответствующей 50% потери массы, и получен следующий ряд: **2** (469.2 К) > **1** (477.2 К) > **4** (492.1 К) > **3** (517.4 К). В ряду исследуемых соединений наивысшей летучестью обладают комплексы **1**, **2**, что, по-видимому, обусловлено их относительно малыми молекуляр-

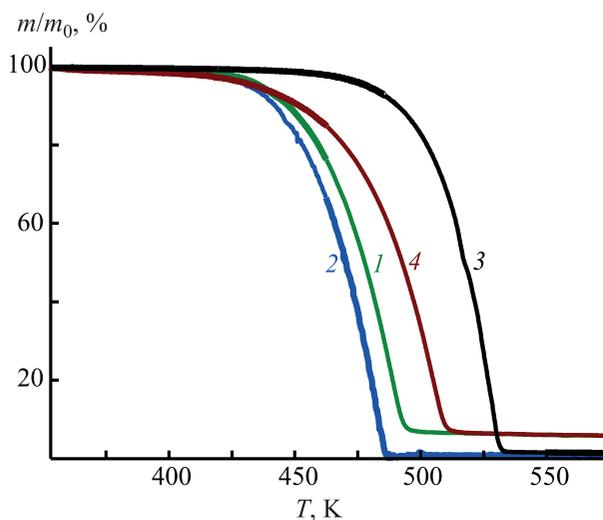


Рис. 1. Кривые потери массы комплексов 1–4.

Таблица 1. Температуры плавления комплексов 1–4 и термодинамические величины плавления с погрешностью для доверительного интервала p 95%

Комплекс	$T_{пл}$, К	$\Delta_{пл}H_{T_{пл}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{пл}S_{T_{пл}}^{\circ}$, Дж/(К·моль)
[Co(imacac) ₂] (1)	445.8±0.5	39±0.6	87.5±0.8
[Co(Meimacac) ₂] (2)	448.4±0.5	23.8±0.4	53±0.6
[Co(imtmhd) ₂] (3)	505.5±0.5	41±0.6	81.1±0.8
[Co(Meimtmhd) ₂] (4)	421.3±0.5	26±0.4	61.8±0.6

ными массами по сравнению комплексами 3, 4. Введение метильных заместителей к донорным атомам азота способствует увеличению летучести комплексов 2, 4 по сравнению с их незамещенными аналогами 1, 3. Согласно литературным данным, замена алкильных заместителей при донорных атомах азота на метоксигруппы сопровождается уменьшением летучести β-иминокетонатов кобальта(II) [25].

Термическую стабильность комплексов 1–4 в конденсированной фазе и фазовые превращения твердое тело–жидкость исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). В исследованном диапазоне температур (от 298.1 К до плавления, $T_{пл}$) комплексы 1–4 не разлагаются и не претерпевают фазовых переходов (кроме плавления), что указывает на перспективность их использования для химического осаждения из газовой фазы в широком интервале температур. Измеренные температуры плавления и теплоты плавления $\Delta_{пл}H_{T_{пл}}^{\circ}$ комплексов и вычисленные величины энтропии ($\Delta_{пл}S_{T_{пл}}^{\circ}$) представлены в табл. 1.

Сопоставление показало близость термодинамических величин $\Delta_{пл}H_{T_{пл}}^{\circ}$ и $\Delta_{пл}S_{T_{пл}}^{\circ}$ в парах N-метилзамещенных (2, 4) и N-незамещенных (1, 3) β-иминокетонатов кобальта(II), что может быть обусловлено однотипностью упаковок молекул 2, 4 и 1, 3 в кристаллах [26].

Введение метильного заместителя сопровождается понижением температуры плавления комплекса 4 более чем на 80 К относительно его аналога 3, тогда как температуры плавления комплексов 1, 2 близки. Согласно литературным данным, замена в комплексе 2 метильной группы при донорном атоме азота на пропильную {Co(MeC(NPr)CHC(O)Me)₂, $T_{пл}$ 436–437 К

[25]} сопровождается незначительным понижением $T_{пл}$ β-иминокетонатов кобальта(II). Удлинение алкильной цепи заместителя при донорном атоме азота [комплекс 2 vs Co(MeC(NPr)CHC(O)Me)₂] не оказало существенного влияния на упаковку молекул комплексов в кристаллах [25, 26].

Данные масс-спектрометрии подтвердили существование комплексов 1–4 в газовой фазе в виде мономеров, которым соответствовали молекулярные пики (табл. 2). Фрагментация комплексов сопровождалась появлением ионов, относящихся к β-иминокетонатам, и наиболее интенсивных фрагментов, включающих кобальт: [Co(L¹)]⁺, [Co(L²)]⁺, [Co(L³)]⁺, [Co(L⁴)]⁺ (табл. 2). Присутствие ионов [CoL¹(L¹ – CH₃)]⁺, [CoL²(L² – CH₃)]⁺, [CoL³(L³ – C₄H₉)]⁺ и [CoL⁴(L³ – CH₂C₄H₉)]⁺ может указывать на то, что фрагментация комплексов в парах сопровождается отщеплением терминальных заместителей в лигандах. Продукты разложения лигандов – [CO]⁺, [H₂O]⁺, [CHCO]⁺ и т. д. (табл. 2). В масс-спектре комплекса 2 присутствует мало интенсивный пик, относящийся к [Co]⁺, m/z 58.9 (6%), что указывает на возможность использования комплекса 2 для получения металлических слоев методом осаждения.

Давление насыщенных паров комплекса 1 (фазовый переход твердое тело–пар) было измерено методом потока в диапазоне температур 402.6–433.7 К. Обработку экспериментальных данных (табл. 3) проводили методом наименьших квадратов с использованием рекомендованной функции [27]. Была получена зависимость (1) давления насыщенного пара от температуры.

$$\ln(p/p_0) = 32.02 - 16822/T \text{ (К)} \pm 2\sigma, \quad (1)$$

$$\sigma^2 = 233812/T^2 - 554/T + 1.32; p_0 = 101325 \text{ Па.}$$

Из уравнения (1) для комплекса 1 вычислили термодинамические величины сублимации:

Таблица 2. Данные масс-спектрометрии для комплексов 1–4

Комплекс 1, T 373 К (L ¹ = imасас)			Комплекс 2, T 363 К (L ² = Meimасас)		
m/z	ион	I _{отн} , %	m/z	ион	I _{отн} , %
255	[Co(L ¹) ₂] ⁺	100	283	[Co(L ²) ₂] ⁺	100
240	[CoL ¹ (L ¹ – CH ₃)] ⁺	24	268	[CoL ₂ (L ² – CH ₃)] ⁺	12
157	[Co(L ¹)] ⁺	66	254	[CoL ₂ (L ² – C ₂ H ₄)] ⁺	10
99	[HL ¹] ⁺	32	186	[CH ₃ CoL ²] ⁺	16
84	[CH ₃ COCH ₂ CNH] ⁺	35	171	[CoL ²] ⁺	40
57	[CH ₃ COCH ₂] ⁺	14	170	[Co(L ² – H)] ⁺	50
43	[CH ₃ CO] ⁺	42	142	[Co(L ² – NCH ₃)] ⁺	14
28	[CO] ⁺	37	141	[Co(L ² – C ₂ H ₆)] ⁺	6
18	[H ₂ O] ⁺	20	113	[HL ²] ⁺	90
			58.9	[Co] ⁺	6
Комплекс 3, T 408 К (L ³ = imtmhd)			Комплекс 4, T 393 К (L ⁴ = Meimtmhd)		
m/z	ион	I _{отн} , %	m/z	ион	I _{отн} , %
423	[Co(L ³) ₂] ⁺	100	451	[Co(L ⁴) ₂] ⁺	10
366	[Co(L ³)(L ³ – C ₄ H ₉)] ⁺	20	378	{CoL ₄ [L ⁴ – CH ₂ (C ₄ H ₉)]} ⁺	4
241	[Co(L ³)] ⁺	24	365	{CoL ⁴ [L ⁴ – CH ₃ N(C ₄ H ₉)]} ⁺	12
183	[HL ³] ⁺	25	255	[Co(L ⁴)] ⁺	9
126	[HL ³ – C ₄ H ₉] ⁺	32	240	[CoL ⁴ – CH ₃] ⁺	5
57	[C ₄ H ₉] ⁺	83	239	[CoL ⁴ – CH ₄] ⁺	4
41	[CHCO] ⁺	43	225	[Co(L ⁴ – NCH ₃)] ⁺	2
18	[H ₂ O] ⁺	28	197	[HL ⁴] ⁺	3

$\Delta_{\text{субл}}H_{T^*}^{\circ} = 140 \pm 4$ кДж/моль и $\Delta_{\text{субл}}S_{T^*}^{\circ} = 266 \pm 10$ Дж/(К·моль) при средней температуре T^* , поскольку данные о температурной зависимости теплоемкости отсутствуют, при доверительном интервале 95 (табл. 4). По данным ДСК вычислены термодинамические величины испарения комплекса **1**: $\Delta_{\text{исп}}H_{T^*}^{\circ} = 101$ кДж/моль и $\Delta_{\text{исп}}S_{T^*}^{\circ} = 179$ Дж/(К·моль). Для сравнения в табл. 4 добавлены данные для ряда производных кобальта(II, III) (схема 1, комплексы **5**, **6**) [28, 29].

На рис. 2 представлены температурные зависимости давления насыщенного пара комплекса **1** в сравнении с его аналогами **5**, **6**, из которых по соответствующим уравнениям (табл. 4) при 403.4 К был построен ряд летучести (p): **6** (1.7 Па) < **1** (5.9 Па) < **5** (25.3 Па). Таким образом, в ряду ацетилацетонатных производных кобальта комплекс **1** по своей летучести занимает промежуточное положение между β -дииминатом кобальта(II) **5** и β -дикетонатом кобальта(III) **6**. В ряду ацетилацетонатных производных кобальта летучесть изменялась

на 1.5 порядка. Таким образом, полученные данные указывают на перспективность применения в химическом осаждении из газовой фазы N-замещенных β -иминокетонатов кобальта(II), которые могут быть использованы для получения как оксидных так и металлических слоев кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ C, H, N образцов выполнен на анализаторе CARLO-ERBA-11008. ИК спектры исследуемых соединений снимали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 375–4000 см⁻¹. Образцы готовили прессованием в виде таблеток с KBr. Отнесение полос в ИК спектрах проводили путем сравнения с опубликованными данными [30]. Масс-спектры комплексов **1–4** регистрировали на масс-спектрометре высокого разрешения с прямым вводом (Thermo Scientific Double Focusing Sector) с энергией ионизирующих электронов 40 эВ при 363–408 К, p 1.3×10^{-5} Па. Предельная разрешающая способность прибора в диапазоне

Таблица 3. Экспериментальные величины насыщенных давлений паров комплекса **1**

T_k , К	p_a , Па ^a	m_i , мг ^b	$v(\text{He})$, дм ³ /ч ^b	$V(\text{He})$, дм ³ г	p_i , Па	T_i , К ^d
295.1	99458	23.0	1.84	4.048	49.60	423.2
295.0	99325	23.3	1.84	4.600	44.13	423.2
294.1	100658	17.7	1.84	1,472	106.1	433.2
295.0	99592	19.6	0.94	3.290	112,0	433.7
295.2	99992	25.0	1.84	3.128	70.13	428.6
294.4	100125	14.1	2.00	4.000	30.93	418.2
295.0	98792	13.2	2.00	7.000	16.40	413.2
295.2	99592	19.0	1.84	30.360	5.47	402.6

^a Атмосферное давление.

^b Масса вещества, сконденсировавшегося при комнатной температуре.

^b Скорость потока газа-носителя.

^г Объем прошедшего в течение опыта газа при комнатной температуре и атмосферном давлении.

^d Температура насыщения.

Таблица 4. Температурные зависимости давления насыщенных паров (Па) над твердыми комплексами и стандартные энтальпии и энтропии сублимации при 298 К

Комплекс	Метод ^a	ΔT , К	n	$\ln(p/p_0) = A - B/T$ (К)		$\Delta_{\text{субл}}H_{T^*}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{субл}}S_{T^*}^{\circ}$, Дж/(К·моль)
				A	B		
1	П	402.6–433.7	8	32.02	16822	140±4	266±10
	В	–	–	21.5	12106	101	179
5	П	382–427	7	26.45	14007	116.5±1.1	220.1±2.7
6	К	350–415	7	24.89	14436	120±4	207±7

^a П – метод потока; К – эффузионный метод Кнудсена, В – вычислено с использованием данных ДСК по уравнению аддитивности: ($\Delta_{\text{субл}}H_{T^*}^{\circ} = \Delta_{\text{исп}}H_{T^*}^{\circ} + \Delta_{\text{пл}}H_{T_{\text{пл}}}^{\circ}$; $\Delta_{\text{субл}}S_{T^*}^{\circ} = \Delta_{\text{исп}}S_{T^*}^{\circ} + \Delta_{\text{пл}}S_{T_{\text{пл}}}^{\circ}$), n – количество экспериментальных точек.

массовых чисел 1000 а. е. м. – не менее 800 а. е. м. на уровне 10% высоты пика. Термогравиметрический анализ комплексов **1–4** проводили на приборе Netzsch TG 209 F1 Iris с прилагаемым пакетом программ Proteus analysis. Масса навесок 10 ± 2 мг. Эксперименты проводили в атмосфере He (30.0 мл/мин, тигель Al_2O_3 , 10 град/мин). Дифференциально-сканирующее калориметрическое исследование комплексов **1–4** проводили на приборе Setaram DSC 111 со скоростью 1 град/мин. Навески веществ 10–20 мг, взятые с точностью 0.001 г. Измерения (3 эксперимента) проводили в вакуумированных стеклянных ампулах в интервале температур от 298 до температуры плавления. На термограммах комплексов **1–4** присутствовал всего один пик (плавление). Ошибки определения температур фазовых переходов и тепловых эффек-

тов (менее 1.5% и 0.5 К) оценены из калибровочных данных ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, In, Sn).

Измерение давления насыщенного пара комплекса **1** методом потока проводили на установке, схема которой приведена на рис. 3. Сатуратор (1) с известной навеской исследуемого вещества (2) (~0.1 г) помещали в печь (3). Приемник сатуратора (4), где при проведении опыта вещество конденсировалось, находился при комнатной температуре. Массу навески сублимированного вещества определяли взвешиванием с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Температуру испарения вещества измеряли Pt–Pt/Rh термопарой (5) и вольтметром (6) с точностью 0.5 К. В качестве газа-носителя использовали гелий (ОСЧ) (7), который предварительно очищали над цеолитами (8). Скорость газа-носителя регулировали моностабом (9) и измеряли

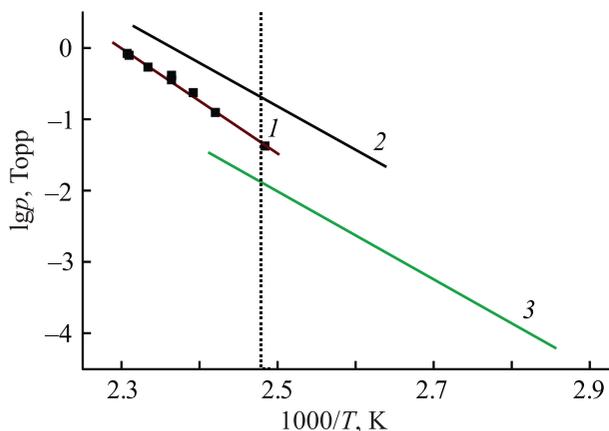


Рис. 2. Температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов 1 (1), 5 (2), 6 (3).

реометром (10) с инертной по отношению к проходящему газу жидкостью. Давление в системе измеряли ртутным манометром (11). Относительная погрешность определения давления $\pm 5\%$.

Давление насыщенного пара (p_i) рассчитывали по уравнению (2), а объем газа (V) по уравнению (3).

$$p_i = m_i \cdot R \cdot T_k / V \cdot M, \quad (2)$$

$$V = (v_{\text{He}} + v_i) \cdot R \cdot T_k / p_a. \quad (3)$$

Здесь m_i – масса навески в приемнике, M – молярная масса вещества, V – объем газа при комнатной температуре (T_k) и атмосферном давлении p_a , v_{He} и v_i – количество молей гелия и исследуемого вещества в газовой фазе соответственно.

Данные экспериментальных измерений для комплекса 1 приведены в табл. 3.

Иминокетоны синтезировали по известным методикам с выходами 50–85% аминированием (аммиаком или металамином) соответствующих β -дикетонатов (Насас, Нtmhd) [26]. Натриевые соли β -иминокетонатов получали при взаимодействии β -иминокетонатов (0.03 моль) с Na (0.03 моль, 0.69 г) в метаноле.

Комплексы 1–4 получали в инертной атмосфере в метаноле при взаимодействии CoCl_2 (0.02 моль, 2.58 г) с натриевой солью соответ-

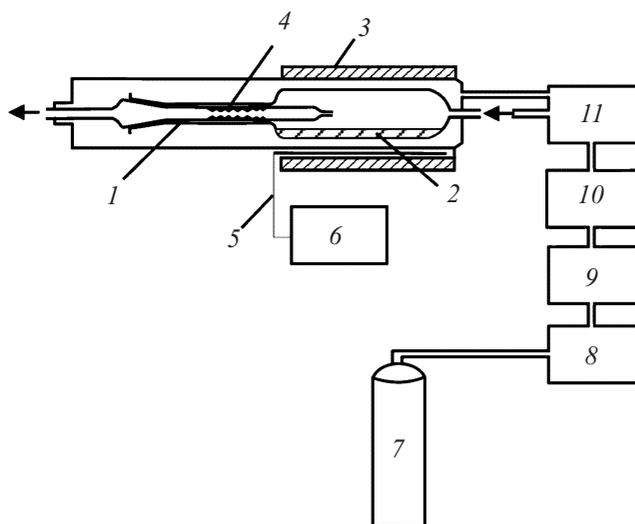


Рис. 3. Схема установки метода потока. 1 – сатуратор; 2 – исследуемое вещество; 3 – печь; 4 – конденсат; 5 – термопара; 6 – блок контроля и измерения температуры; 7 – баллон с газом-носителем; 8 – блок осушки газа; 9 – маностат; 10 – реометр; 11 – ртутный манометр.

ствующего β -иминокетона (0.03 моль) и очищали методом зонной вакуумной сублимации (p 7 Па, T 373–473 К).

Комплекс $[\text{Co}(\text{imacac})_2]$ (1). Выход 70%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3283 с, 3059 с, 2953 сл, 1591 с, 1573 с, 1524 с, 1464 пл, 1432 с 1389 с, 1273 ср, 1248 ср, 1179 с, 1022 ср, 933 ср, 824 ср, 766 ср, 731 сл, 687 ср, 658 ср, 624 сл, 549 сл, 483 с. Найдено, %: С 47.1; Н 6.4; N 10.6. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{CoN}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 47.0; Н 6.3; N 10.9. M 256.2.

Комплекс $[\text{Co}(\text{Meimacac})_2]$ (2). Выход 65%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2981сл, 2914 ср, 2866 сл, 1585 с, 1573 с, 1507 с, 1457 ср, 1423 с, 1389 с, 1273 ср, 1223 ср, 1132 ср, 1092 ср, 996 ср, 938 с, 859 ср, 762 ср, 681 ср, 646 ср, 603 ср, 467 с. Найдено, %: С 51.0; Н 6.9; N 10.0. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 50.8; Н 7.1; N 9.9. M 283.1.

Комплекс $[\text{Co}(\text{imtmhd})_2]$ (3). Выход 80%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3356 ср, 2958 с, 2867 ср, 1565 с, 1499 с, 1478 ср, 1421 ср, 1370 ср, 1328 с, 1241 ср, 1220 ср, 1170 ср, 1021 сл, 930 с, 880 ср, 801 ср, 696 сл, 664 ср, 515 сл. Найдено, %: С 62.2; Н 9.2; N 6.0. $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{CoN}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 62.4; Н 9.5; N 6.66. M 423.4.

Комплекс $[\text{Co}(\text{Meimtmhd})_2]$ (4). Выход 65%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2957 с, 2923 сл, 1564 с, 1501 с,

1451 ср, 1459 с, 1382 с, 1356 с, 1264 с, 1202 с, 1151 ср, 1097 ср, 900 с, 774 с, 734 с, 627 ср, 520 ср, 449 ср. Найдено, %: С 63.9; Н 9.5; N 6.1. $C_{24}H_{44}CoN_2O_2$. Вычислено, %: С 63.8; Н 9.7; N 6.2. M 453.3.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность коллективу Центра коллективного пользования Института неорганической химии СО РАН за анализ комплексов методами термогравиметрии (П.Е. Плюснину), ИК спектроскопии (Л.А. Шелудяковой) и элементного анализа (А.П. Зубаревой).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Доровских Светлана Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1314-3065>

Зеленина Людмила Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5027-5278>

Сысоев Сергей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1932-6812>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nandi D.K., Manna J., Dhara A., Sharm, P., Sarkar S.K. // J. Vac. Sci. Technol. (A). 2016. Vol. 34. P. 021515. doi 10.1116/1.4941245
2. Bagade A.A., Rajpure K.Y. // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 657. P. 414. doi 10.1016/j.jallcom.2015.10.115
3. Gasparotto A., Barreca D., Bekermann D., Devi A., Fischer R.A., Fornasiero P., Gombac V., Lebedev O.I., Maccato C., Montini T., van Tendeloo G., Tondello E. // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 19362. doi 10.1021/ja210078d
4. Ebadi M., Mat-Teridi M.A., Sulaiman M.Y., Basirun W.J., Asim N., Ludin N.A., Ibrahim M.A., Sopian K. // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 36820. doi 10.1039/C5RA04008F
5. Deng X., Tüysüz H. // ACS Catal. 2014. Vol. 4. P. 3701. doi 10.1021/cs500713d
6. Thota S., Kumar A., Kumar J. // Mater. Sci. Eng. (B). 2009. Vol. 164. N 1. P. 30. doi 10.1016/j.mseb.2009.06.002
7. Liao C.L., Lee Y.H., Chang S.T., Fung, K.Z. // J. Power Sources. 2006. Vol. 158. N 2. P.1379. doi 10.1016/j.jpowsour.2005.10.014
8. Liu Y., Mi C., Su L., Zhang X. // Electrochim. Acta 2008. Vol. 53. I. 5. P. 2507. doi 10.1016/j.electacta.2007.10.020
9. Carraro G., Maccato C., Gasparotto A., Kaunisto K., Sada C., Barreca D. // Plasma Processes Polym. Vol. 2016. I. 13. P. 191. doi 10.1002/ppap.201500106
10. Ariffin S.N., Lim H.N., Talib Z.A., Pandikumar A., Huang N.M. // Int. J. Hydrogen Energy 2015. Vol. 40. N 5. P. 2115. doi 10.1016/j.ijhydene.2014.11.131
11. Schmid S., Hausbrand R., Jaegermann W. // Thin Solid Films 2014. Vol. 567. P. 8. doi 10.1016/j.tsf.2014.07.029
12. Maruyama T., Arai S. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 1383. doi 10.1149/1.1836646
13. Karakovskaya K.I., Dorovskikh S.I., Vikulova E.S., Ilyin I.Y., Zherikova K.V., Basova T.V., Morozova N.B. // Coatings. 2021. Vol. 11. N 1. P. 78. doi 10.3390/coatings11010078
14. Burriel M., Garcia G., Santiso J., Hansson A.N., Linderoth S., Figueras A. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 473. N 1. P. 98. doi 10.1016/j.tsf.2004.07.081
15. Alema F., Osinsky A., Mukhopadhyay P., Schoenfeld W.V. // J. Cryst. Growth. 2019. Vol. 525. P. 125207. doi 10.1016/j.jcrysgro.2019.125207
16. Barreca D., Massignan C., Daolio S., Fabrizio M., Piccirillo C., Armelao L., Tondello E. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. N 2. P. 588. doi 10.1021/cm001041x
17. Barreca D., Bekermann D., Comini E., Devi A., Fischer R.A., Gasparotto A., Gavagnin M., Maccato C., Sada C., Sberveglieri G., Tondello E. // Sensor Actuat. (B). 2011. Vol. 160. N 1. P. 79. doi 10.1016/j.snb.2011.07.016
18. Pasko S., Hubert-Pfalzgraf L.G., Abrutis A., Vaissermann J. // Polyhedron 2004. Vol. 23. N 5. P. 735. doi 10.1016/j.poly.2003.11.044
19. Gulino A., Dapporto P., Rossi P., Anastasi G., Fragalà I. // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 2549. doi 10.1039/B404307C
20. Bekermann D., Rogalla D., Becker H.-W., Winter M., Fischer R.A., Devi A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. P. 1366. doi 10.1002/ejic.200901037
21. Santhosh Kumar S.K., Li Y., Gnanou Y., Baisch U., Champouret Y., Poli R., Robson K.C.D., McNeil W.S. // Chem. Asian J. 2009. Vol. 4. N 8. P. 1257. doi 10.1002/asia.200900084
22. Sherwood R.K., Kent C.L., Patrick B.O., McNeil W.S. // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. N 14. P. 2456. doi 10.1039/B922030E

23. Lugo A.F., Richards A.F. // *Inorg. Chim. Acta*. 2010. Vol. 363. N 10. P. 2104. doi 10.1016/j.ica.2010.02.019
24. Debnath S., Arulsamy N., Mehn M.P. // *Inorg. Chim. Acta*. 2019. Vol. 486. N 2. P. 441. doi 10.1016/j.ica.2018.10.051
25. Junge Puring K., Zywitzki D., Taffa D.H., Rogalla D., Winter M., Wark M., Devi A. // *Inorg. Chem*. 2018. Vol. 57. N 9. P. 5133. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b00204
26. Доровских С.И., Пирязев Д.А., Стабников П.А., Морозова Н.Б. // *ЖСХ*. 2019. Т.60. № 7. С. 1100: Dorovskikh S.I., Piryazev D.A., Stabnikov P.A., Morozova N.B. // *J. Struct. Chem*. 2019. Vol. 60. P. 1052. doi 10.1134/S0022476619070059
27. Зеленина Л.Н., Титов А.А., Чусова Т.П. // *ЖФХ*. 2005. Т. 79. № 1. С. 43; Zelenina L.N., Titov A.A., Chusova T.P. // *Rus. J. Phys.Chem. A*. 2005. Vol. 79. N 1. P. 43.
28. Dorovskikh S.I., Hairullin R.R., Sysoev S.V., Kriventsov V.V., Panin A.V., Shubin Y.V., Morozova N.B., Gelfond N.V., Korenev S.V. // *Surf. Eng*. 2016. Vol. 32. N 1. P. 8. doi 10.1179/1743294414Y.0000000424
29. Semyanikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V., Asanov I.P. // *J. Phys. IV France*. 2001. Vol. 11. P. 995. doi 10.1051/jp4:20013125
30. Dorovskikh S.I., Alexeyev A.V., Kuratieva N.V., Basova T.V., Kiselev V.G., Sheludyakova L.A., Shubin Yu.V., Morozova N.B., Igumenov I.K. // *J. Organomet. Chem*. 2013. Vol. 741–742. P.122. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.05.001

Thermal Properties of Cobalt(II) β -Iminoketonates

S. I. Dorovskikh*, P. A. Stabnikov, L. N. Zelenina, S. V. Sysoev, and N. B. Morozova

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk 630090, Russia
e-mail: dorov@niic.nsc.ru

Received June 28, 2021; revised June 28, 2021; accepted for publication July 13, 2021

For the first time, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, and flow methods were used to investigate thermal properties of series of cobalt(II) β -iminoketonates $[R^2C(NR^2)CHC(O)R^1]$. The qualitative volatility row of the complexes was obtained by TG method. According to DSC data, the prepared complexes do not decompose up to melting, and they do not undergo any phase transitions. For complex ($R^1 = H$, $R^2 = Me$), the temperature dependence of the sublimation process $\ln(p/p_0) = 32.02 - 16822/T(K)$ at 402.6–433.7 K was measured, and $\Delta_{sub}H_T^\circ = 140 \pm 4$ kJ/mol, $\Delta_{sub}S_T^\circ = 266 \pm 10$ J/(K·mol) values were calculated.

Keywords: cobalt(II) β -iminoketonates, vapor pressure, thermodynamics of sublimation and melting processes