

УДК 546.9

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА И ПЕРХЛОРАТА КОБАЛЬТА(II) С АЦЕТАМИДОМ И КАРБАМИДОМ – ПРЕКУРСОРЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ТЕТРАОКСИДА ТРИКОБАЛЬТА

© 2024 г. Р. А. Родригес Пинеда¹*, И. А. Караваев¹, Е. В. Савинкина¹,
Е. В. Волчкова¹, Ж. Ю. Пастухова¹, Л. Г. Брук¹, Г. А. Бузанов², А. С. Кубасов²,
В. М. Ретивов³

¹ Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*e-mail: rodriguez.pineda@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.10.2023 г.

После доработки 10.12.2023 г.

Принято к публикации 10.01.2024 г.

Взаимодействием нитрата или перхлората кобальта(II) с ацетамидом (AA) или карбамидом (Ur) в водной среде получены координационные соединения $[\text{Co}(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$ (I), $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$ (II), $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (III), $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{AA}$ (IV), $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$ (V), $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (VI), $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{ClO}_4)_2$ (VII). Совокупностью физико-химических методов анализа был установлен состав выделенных комплексов, а также была решена кристаллическая и молекулярная структура соединений II, V, VI, VII. Детально изучены особенности термического поведения всех полученных соединений в широком интервале температур. Показано, что данные соединения могут быть использованы в качестве прекурсоров при получении наноразмерного Co_3O_4 методом самораспространяющего высокотемпературного синтеза. Для полученного таким образом Co_3O_4 изучена каталитическая активность в модельной реакции эпоксицирования аллилового спирта.

Ключевые слова: нитрат кобальта(II), перхлорат кобальта(II), ацетамид, карбамид, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, наноразмерный тетраоксид трикобальта

DOI: 10.31857/S0132344X24050039 EDN: NKIPJK

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в том числе его модификация, известная как метод “горения растворов” (solution combustion synthesis, SCS) является одним из перспективных методов получения наноразмерных оксидов переходных элементов [1, 2]. В данном методе используются системы, в которых, наряду с ионами необходимого металла, одновременно присутствуют как компоненты-окислители (как правило, нитрат-ионы), так и компоненты-восстановители (топливо), роль которых, например, выполняют глицин (Gly) [3], лимонная кислота [4], диметилформамид [5], карбамид (Ur) [6] и другие органические соединения. В качестве промежуточных соединений при этом могут образовываться координационные соединения [7]. К иницированию экзотер-

мической окислительно-восстановительной реакции приводит нагревание.

Среди оксидов переходных металлов особое значение для развития современных технологий имеет тетраоксид трикобальта, который обладает важным набором физико-химических свойств [8] и находит широкое применение при получении и переработке материалов катодов литий-ионных батарей [9, 10], суперконденсаторов [11], сенсоров [12], а также в качестве катализатора реакции выделения водорода в водородной энергетике [13].

Получение Co_3O_4 методом SCS изучалось в [14], в которой в качестве окислителя использовали нитрат кобальта(II), а в качестве

топлива — карбамид и глицин. Показано, что в такой системе происходит образование прозрачного вязкого геля, который при дальнейшем нагревании, в зависимости от мольного соотношения нитрат/топливо, превращается в Co_3O_4 , CoO или Co . По данным сканирующей электронной спектроскопии, было установлено, что частицы Co_3O_4 , полученные таким способом, имеют размер 22–105 нм. Изучение соединений, образующихся на начальном этапе приведения во взаимодействие компонентов системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—Ur/Gly—H}_2\text{O}$ в данном исследовании не проводилось. В [15] описано получение каталитически активного Co_3O_4 методом SCS с использованием нитрата кобальта и глицина.

Наряду с карбамидом, перспективным топливом в методе SCS может выступить ацетамид (AA).

Следует отметить, что данных по получению оксидов кобальта с использованием перхлората кобальта(II) как окислителя, а также структурных исследований соединений, образующихся в результате взаимодействия перхлората кобальта(II) с карбамидом или ацетамидом, в литературе не приводится. Из числа родственных систем представлено использование перхлората никеля(II) и карбамида для получения фазы NiO [16]. Некоторые координационные соединения нитрата кобальта(II) с карбамидом и ацетамидом были изучены ранее, однако их термическое разложение не исследовалось.

В литературе описаны кристаллические структуры координационных соединений нитрата кобальта(II) с карбамидом в мольных отношениях 1 : 2, 1 : 4 и 1 : 10. В структуре комплексов $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ (P^-1) [17], $[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ($P2_1/n$) [18] и $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Ur}$ (P^-1) [19] лиганд Ur проявляет монодентантную координацию через атом кислорода. При этом для $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Ur}$ получены величины R -факторов, равные 14.9 и 16.8% соответственно, что подвергает сомнению точность определения параметров структур. В [20, 21] представлен синтез, а также результаты изучения кристаллической и молекулярной структуры координационного полимера $[\text{Co}(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_{2n}$ ($P2_1/c$). Показано, что в полученном соединении карбамид ведет себя и как монодентантный, и как мостиковый лиганд, демонстрируя координацию через донорные атомы кислорода и азота.

В случае ацетамида получены соединения с мольным отношением кобальт : ацетамид, равным 1 : 4 и 1 : 6. Для комплексов $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ($P2_1/c$) и $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{NO}_3)_2$ ($P-3$), показано, что молекулы ацетамида так же, как и карбамида, координируются через донорный атом кислорода [22].

Цель настоящей работы — оптимизация условий синтеза и выделения координационных соединений нитрата или перхлората кобальта(II) с карбамидом или ацетамидом, установление кристаллической и молекулярной структуры для новых соединений, изучение термического поведения выделенных соединений в широком интервале температур, а также изучение каталитической активности конечного продукта термоллиза полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза координационных соединений служили гексагидрат перхлората кобальта(II), полученный путем взаимодействия основного карбоната кобальта $\text{CoCO}_3 \cdot m\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (>98% MERCK) и хлорной кислоты (РЕАХИМ, 70%-ный водный раствор) с последующим концентрированием раствора до образования кристаллов, а также гексагидрат нитрата кобальта(II) (99.9% MERCK), предварительно перекристаллизованный из этанола, ацетамид (99% MERCK) и карбамид (99.9% ABCR).

Синтез комплексов $[\text{Co}(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$ (I), $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$ (II), $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (III), $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{AA}$ (IV), $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$ (V), $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (VI), $[\text{Co}(\text{AA})_6](\text{ClO}_4)_2$ (VII) осуществляли путем смешивания стехиометрических количеств гексагидратов нитрата или перхлората кобальта(II) и карбамида или ацетамида в водной среде. Детали синтеза приведены в Приложении (табл. S1).

Анализ на металл выполняли комплексонометрическим титрованием. В качестве титранта использовали стандартный раствор трилона Б, в качестве индикатора — мурексид. Процедуру титрования проводили в аммиачном буферном растворе (pH 8–9). Анализ на C, H, N выполняли на приборе CHNS Flash EA 1112.

ИК-спектроскопические исследования координационных соединений проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 ООО “Инфра-

спек” в интервале 4000–420 см⁻¹. Образцы для съемки готовились прессованием в таблетке KBr. Ошибка измерения частот максимумов поглощения не превышала 3–4 см⁻¹.

Результаты химического анализа и ИК-спектроскопии:

[Co(Ur)₄](NO₃)₂ (I)

Найдено, %: C 10.92; H 4.05; N 33.94; Co 12.82.
Для CoC₄H₁₆N₁₀O₁₀
вычислено, %: C 11.35; H 3.78; N 33.10; Co 13.93.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3449 с, 3366 с, 2402 сл, 1640 с, 1475 ср, 1384 с, 1159 ср, 1019 сл, 935 сл, 826 ср, 778 сл, 598 ср, 534 ср.

[Co(Ur)₆](NO₃)₂ (II)

Найдено, %: C 13.20; H 4.45; N 37.13; Co 10.61.
Для CoC₆H₂₄N₁₄O₁₂
вычислено, %: C 13.26; H 4.42; N 36.10; Co 10.85.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3449 с, 3366 с, 2362 сл, 2334 сл, 1644 с, 1475 ср, 1384 с, 1159 ср, 1015 сл, 826 сл, 778 сл, 606 ср, 534 ср.

[Co(AA)₄(H₂O)₂](NO₃)₂ (III)

Найдено, %: C 21.14; H 5.31; N 18.33; Co 12.21.
Для CoC₈H₂₄N₆O₁₂
вычислено, %: C 21.10; H 5.28; N 18.47; Co 12.95.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3372 с, 3200 с, 2791 сл, 2430 сл, 2398 сл, 2277 сл, 2117 сл, 1765 ср, 1660 с, 1596 с, 1460 сл, 1380 с, 1135 ср, 1043 ср, 886 сл, 826 сл, 637 ср, 482 ср.

[Co(AA)₄(H₂O)₂](NO₃)₂ · 2AA (IV)

Найдено, %: C 26.26; H 6.02; N 20.36; Co 10.77.
Для CoC₁₂H₃₄N₈O₁₄
вычислено, %: C 25.14; H 5.93; N 19.55; Co 10.28.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3348 с, 3200 с, 2794 ср, 2438 сл, 2362 сл, 2290 сл, 2145 сл, 1664 с, 1612 ср, 1460 ср, 1400 с, 1386 с, 1135 ср, 1038 ср, 886 сл, 830 сл, 766 сл, 698 ср, 630 ср, 590 ср, 474 ср.

[Co(Ur)₆](ClO₄)₂ (V)

Найдено, %: C 11.80; H 3.96; N 27.29; Co 8.90.
Для CoC₆H₂₄N₁₂O₁₄Cl₂
вычислено, %: C 11.65; H 3.88; N 27.19; Co 9.53.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3468 с, 3337 с, 2803 ср, 2269 ср, 2480 сл, 2296 сл, 2179 сл, 2062 сл, 2020 сл, 1631 с, 1577 с, 1476 с, 1150 с, 1108 с, 1087с, 941 ср, 773 ср, 623 с, 531 с.

[Co(AA)₄(H₂O)₂](ClO₄)₂ (VI)

Найдено, %: C 18.37; H 4.53; N 11.07; Co 10.95.
Для CoC₈H₂₄N₄O₁₄Cl₂
вычислено, %: C 18.12; H 4.53; N 10.57; Co 11.12.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3392 с, 2999 с, 2785 ср, 2334 сл, 2120 сл, 2020 сл, 1769 сл, 1660 с, 1589 ср, 1455 ср, 1405 с, 1141 с, 1113 с, 1087 с, 937 сл, 891 сл, 853 сл, 782 сл, 686 ср, 627 с, 585 ср, 477 сл.

[Co(AA)₆](ClO₄)₂ (VII)

Найдено, %: C 20.50; H 4.85; N 14.22; Co 8.98.
Для CoC₁₂H₃₀N₆O₁₄Cl₂
вычислено, %: C 20.53; H 4.90; N 13.73; Co 9.63.

ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3358 с, 3191 с, 2939 ср, 2793 сл, 2471 сл, 2334 сл, 2254 сл, 2120 сл, 2020 сл, 1664 с, 1610 с, 1460 ср, 1405 с, 1350 ср, 1141 с, 1113 с, 1092 с, 937 сл, 891 сл, 866 сл, 770 сл, 627 с, 585 с, 477 ср, 456 сл.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α-излучение) в диапазоне углов 2θ = 5°–80° с шагом по 2θ = 0.01125° и выдержкой не менее 0.15 с/шаг. Дифрактограммы индицировали с использованием базы данных PDF2 (version 2022).

Набор дифракционных отражений для выделенных соединений проеведен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω–φ-сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [23]. Применялась поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [24]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода NH₂-групп, за исключением атома N(1) в соединении II, уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами U_{изо} = 1.2 U_{экви} (U_{изо}) соответствующего неводородного атома (1.5 U_{изо} для CH₃-групп и молекулы воды).

Все расчеты проводились с использованием программы SHELXTL [25]. Структура расшиф-

рована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [26]. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных: (CCDC № 2300005–2300008 для II, V–VII соответственно).

Изучение термического поведения (ТГ–ДСК) координационных соединений нитратов кобальта(II) с карбамидом и ацетамидом проводили с использованием синхронного термоанализатора

SDT Q600 в алундовых тиглях. Все измерения проводили в атмосфере воздуха (100 мл/мин), линейная скорость нагрева составляла 10°C/мин. В случае перхлоратных образцов изучение термического поведения (ТГ–ДТА) проводили на воздухе на дериватографе Q-1500 D в алундовых тиглях при скорости нагрева 10°C/мин.

Препараты Co_3O_4 , использованные для каталитических исследований, получали термолизом выделенных комплексов в муфельной печи при 800–900°C в алундовых тиглях; масса получаемого продукта составляла не менее 200 мг. Процесс эпексидирования аллилового спирта пероксидом водорода изучали при температу-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структур II, V–VII

Параметр	Значение			
	II	V	VI	VII
Брутто-формула	$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_7\text{O}_6\text{Co}_{0.50}$	$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_7\text{ClCo}_{0.50}$	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Cl}_2\text{Co}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Cl}_2\text{Co}$
Размеры кристалла, мм	$0.22 \times 0.18 \times 0.11$	$0.12 \times 0.1 \times 0.04$	$0.14 \times 0.2 \times 0.02$	$0.2 \times 0.2 \times 0.01$
Цвет, габитус кристалла	Розовые, призматические	Розовые, призматические	Розовые, призматические	Розовые, пластинчатые
<i>M</i>	271.66	309.10	530.14	612.25
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	17.012(4)	10.576(12)	6.955(7)	7.753(5)
<i>b</i> , Å	18.057(3)	7.361(5)	16.270(16)	9.521(4)
<i>c</i> , Å	7.3680(9)	14.425(12)	9.737(13)	9.640(5)
α , град	90	90	90	63.825(13)
β , град	109.522(7)	102.19(4)	104.31(5)	83.98(2)
γ , град	90	90	90	83.07(2)
<i>V</i> , Å ³	2133.2(6)	1097.7(17)	1068(2)	632.9(6)
<i>Z</i>	8	4	2	1
μ , мм ^{–1}	0.892	1.119	1.125	0.063
ρ (выч.), г/см ³	1.692	1.870	1.649	1.606
<i>F</i> (000)	1124	634	546	317
<i>T</i> , К	100	100	100	100
Число измеренных/независимых отражений	7329/3705	4158/2124	4543/2393	6026/4170
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3112	1557	1605	3024
Число ограничений/параметров	0/151	0/160	0/136	0/163
Остаточная электронная плотность	0.074	0.106	0.109	0.107
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
$\theta_{\min}$ – $\theta_{\max}$, град	2.256–34.317	2.183–26.008	2.496–27.496	2.358–34.250
Диапазон индексов	$-26 \leq h \leq 15$, $-27 \leq k \leq 28$, $-10 \leq l \leq 11$	$-9 \leq h \leq 13$, $-8 \leq k \leq 9$, $-17 \leq l \leq 15$	$-9 \leq h \leq 7$, $-20 \leq k \leq 21$, $-11 \leq l \leq 12$	$-12 \leq h \leq 8$, $-14 \leq k \leq 15$, $-14 \leq l \leq 15$
GOOF	1.057	1.040	1.027	1.031
<i>R</i> по всем отражениям/ <i>wR</i> по отражениям с ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.0439/0.0334	0.0995/0.0896	0.1180/0.1036	0.0794/0.0480

ре 30°C в течение 120 мин в закрытом реакторе периодического типа в изотермическом режиме при постоянном перемешивании. Состав реакционной смеси анализировали методом газовой хроматографии (газовый хроматограф “Цвет”, Россия), детектор — катарометр, стеклянная насадочная колонка длиной (3 м × 3 мм), заполненная хроматографической фазой 3% OV17 на chromaton-N-super, газ-носитель — гелий (2.1 л/ч), изотермический режим разделения — 160°C, внутренний стандарт — этилбензоат. Концентрацию пероксида водорода определяли иодометрическим титрованием. Использовали аллиловый спирт (“Acros”, 99%), раствор пероксида водорода (ХИММЕД, 33.7% H₂O₂), глицидол (“Acros”, 97%), а также метанол (99.9%) в качестве растворителя. Пероксид водорода в реактор вводили в виде 30%-ного водного раствора ($c_{AC} = 6.00$ моль/л, $c_{ПВ} = 3.00$ моль/л, где c_{AC} , $c_{ПВ}$ — концентрации аллилового спирта, пероксида водорода соответственно). Масса катализатора Co₃O₄ составляла 0.0060 г. Для сравнения в идентичных условиях был проведен эксперимент со стандартным титансиликатным катализатором эпоксидирования алкенов TS-1 (0.1016 г). Количество катализаторов выбраны с учетом равного содержания металла в реакционной системе. Схема установки приведена на рис. S1.*

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием нитрата или перхлората кобальта с карбамидом или ацетамидом в различ-

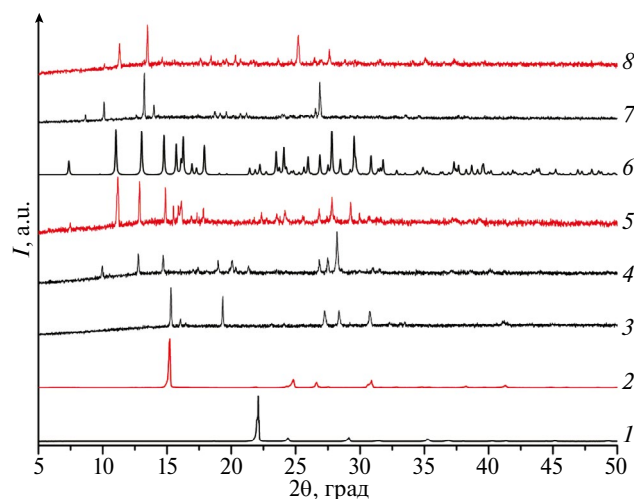


Рис. 1. Дифрактограммы исходных веществ и выделенных нитратных комплексов: 1 — мочеви́на, 2 — ацетамид, 3 — Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 4 — I (эксп.), 5 — II (эксп.), 6 — II (расч.), 7 — III (эксп.), 8 — IV (эксп.).

ных мольных отношениях получили соединения состава [Co(Ur)₄](NO₃)₂ (I), [Co(Ur)₆](NO₃)₂ (II), [Co(AA)₄(H₂O)₂](NO₃)₂ (III), [Co(AA)₄(H₂O)₂](NO₃)₂ · 2AA (IV), [Co(Ur)₆](ClO₄)₂ (V), [Co(AA)₄(H₂O)₂](ClO₄)₂ (VI), [Co(AA)₆](ClO₄)₂ (VII).

На дифракционных картинах выделенных веществ (рис. 1, 2) отсутствуют рефлексy исходных кристаллических соединений. Экспериментальные дифрактограммы выделенных комплексов и таковые, рассчитанные по данным PCA, находятся в хорошем согласии (см. рис. 1, 2).

Предварительный вывод о характере координации лигандов был сделан на основе данных ИК-спектроскопии (рис. S2–S8). Полосы поглощения при 1668 и 1640 см^{–1}, которые обусловлены валентными колебаниями карбонильной группы в ИК-спектрах чистого ацетамида и карбамида, соответственно, смещены в сторону больших длин волн. Это свидетельствует о координации лиганда через донорный атом кислорода [27].

Некоординированный нитрат-ион имеет четыре характерные частоты: частоту симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{NO})$ в интервале 1050–1060 см^{–1}, частоту несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний $\nu_{as}(\text{NO})$ с 1350 до 1400 см^{–1}, а также две частоты деформационных колебаний $\delta(\text{NO}_3^-)$ с 810 до 840 и с 710 до 730 см^{–1}. При координации нитрат-иона происходит понижение его симметрии, и это

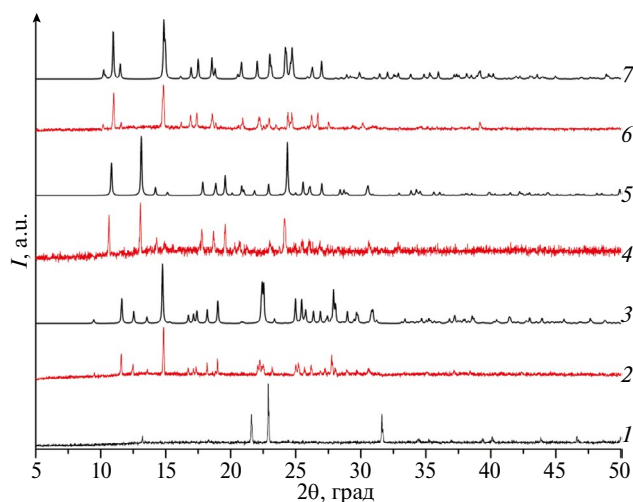


Рис. 2. Дифрактограммы исходных веществ и выделенных перхлоратных комплексов: 1 — Co(ClO₄)₂ · 6H₂O, 2 — V (эксп.), 3 — V (расч.), 4 — VI (эксп.), 5 — VI (расч.), 6 — VII (эксп.), 7 — VII (расч.).

*Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0132344X24050039

приводит к появлению в ИК-спектре следующих полос: симметричное колебание в области с 970 до 1040 см^{-1} ; валентное антисимметричное колебание, которое расщепляется на две полосы высокой интенсивности в областях 1550–1410 см^{-1} и 1290–1250 см^{-1} ; неплоское колебание в области 830–800 см^{-1} ; плоское деформационное колебание, проявляющееся в виде двух полос поглощения в областях 780–700 см^{-1} и около 680 см^{-1} . В полученных нитратных координационных соединениях присутствуют полосы поглощения, характерные для некоординированного нитрат-иона: 1475 $\nu(\text{CN})$, 1384 $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3^-)$, 1019 $\nu_s(\text{NO}_2)$, 826 $\pi(\text{NO}_3)$, 776 $\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ [28].

Для перхлоратных комплексов наблюдаются полосы, характерные для свободного перхлорат-иона: симметричное валентное колебание 936 см^{-1} , симметричное деформационное колебание 460 см^{-1} , асимметричное валентное колебание 1110 см^{-1} и асимметричное деформационное колебание 626 см^{-1} [28].

Широкие полосы валентных колебаний групп O–H и N–H в области 3500–3300 см^{-1} указывают на образование устойчивой системы водородных связей в соединениях.

Молекулярное и кристаллическое строение соединений **I** и **III** были охарактеризованы ранее [20–22]. Строение ранее не изученных соединений **II**, **V–VII** определяли методом РСА.

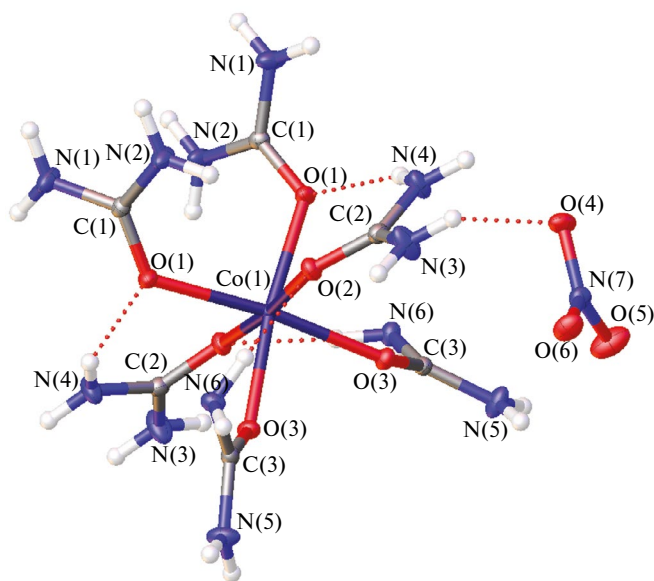


Рис. 3. Фрагмент структуры **II**.

Данные о кристаллографических параметрах и детали эксперимента для комплексных соединений **II**, **V–VII** приведены в табл. 1.

Как показывают рентгеноструктурные данные, координационное число атома кобальта во всех комплексах равно 6. Молекулы карбамида и ацетамида в полученных комплексах координируются через карбонильный атом кислорода. В структурах **II**, **V**, **VII** внутренняя сфера содержит шесть молекул амидного лиганда, в структуре **VI** – четыре молекулы ацетамида и две молекулы воды. Нитрат- и перхлорат-ионы в полученных соединениях находятся во внешней сфере и не координируются с ионом кобальта, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

В структуре **II** координационный полиэдр сильно искажен, о чем свидетельствуют углы O(1)Co(1)O(3) и O(2)Co(1)O(2), равные 173.35° и 174.56° соответственно (рис. 3). Величины торсионных углов Co–O–C–N для эквивалентных лигандов имеют одинаковый знак. Характеристики длин связей, валентных и торсионных углов для комплекса **II** приведены в табл. S2.

Различные значения длин связей говорят о разной силе связывания карбамида с центральным ионом кобальта(II).

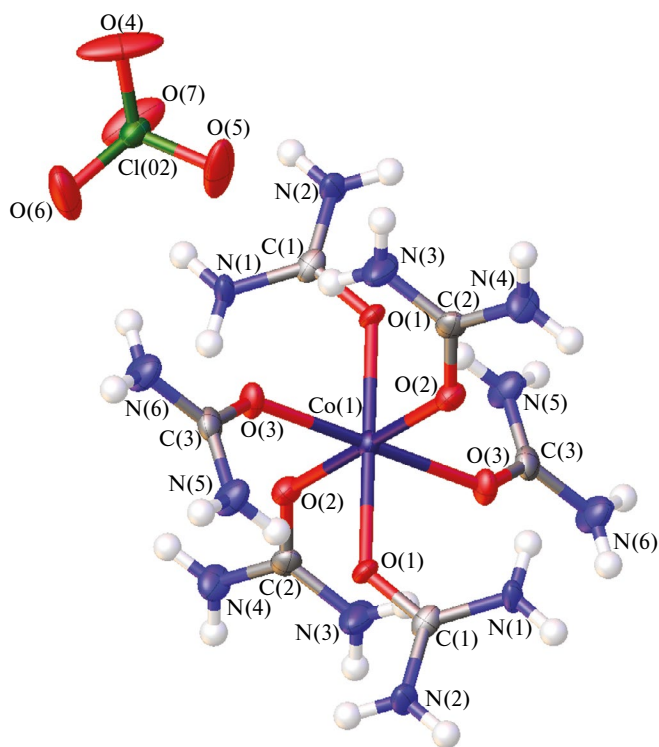


Рис. 4. Фрагмент структуры **V**.

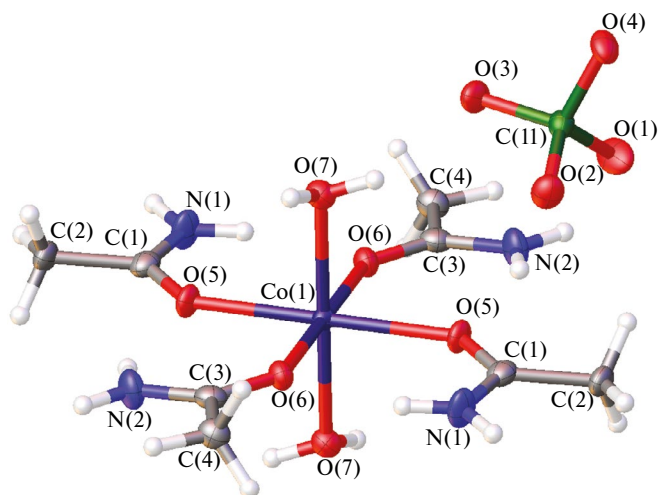


Рис. 5. Фрагмент структуры VI.

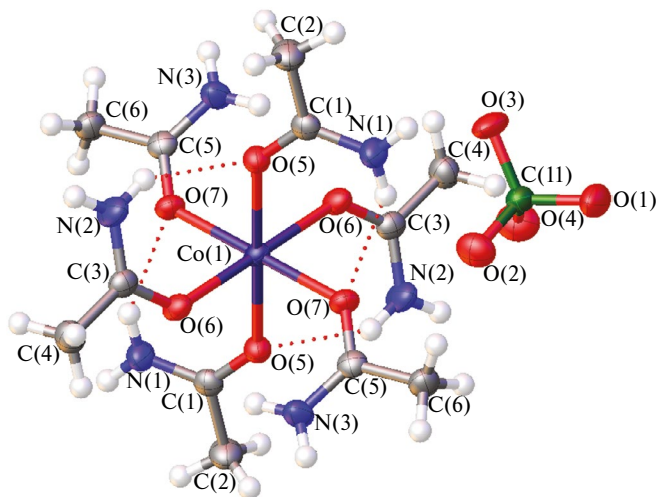


Рис. 6. Фрагмент структуры VII.

Центральный ион кобальта(II) в комплексе V также имеет координационное окружение в виде искаженного октаэдра (рис. 4). Значения длин связей, валентных и торсионных углов представлены в табл. S3.

На основе этих данных можно отметить, что искажение полиэдра проявляется меньше, чем в соединении II.

Координационный полиэдр комплекса VI представляет собой искаженный октаэдр, образованный атомами кислорода молекул ацетамида и молекул воды (рис. 5). Значения длин связей лигандов с комплексообразователем указывают на различную силу связывания, которая у молекул воды значительно выше. Анализируя значения торсионных углов, можно сказать, что планарная геометрия лигандов нарушается незначительно. Данные о характеристиках длин связей, валентных и торсионных углов указаны в табл. S4.

Координационный полиэдр комплекса VII (рис. 6) представляет собой почти правильный

октаэдр: значения длин связей Co—O довольно близки друг к другу так же, как и валентные углы. Характеристики длин связей, валентных и торсионных углов внесены в табл. S5.

Во всех изученных структурах было выявлено образование системы водородных связей, что согласуется с данными ИК-спектроскопии. В комплексных катионах имеются связи типа N—H...O между соседними молекулами лигандов. Внешнесферные нитрат- или перхлорат-ионы связаны с координированными молекулами карбамида или ацетамида связями типа N—H...O, а с молекулами воды (в структуре VI) — связями типа O—H...O. Основные характеристики водородных связей представлены в табл. S6—S9.

Было исследовано термическое разложение полученных соединений, моделирующее синтез оксида кобальта методом SCS (табл. 2).

В качестве примеров на рис. 7 и 8 приведены термограммы для комплексов I и VI, соответственно, полученные в атмосфере воздуха.

Таблица 2. Результаты изучения термического разложения нитратных и перхлоратных комплексов с ацетамидом и карбамидом

Комплекс	Максимумы эндозффектов, °C	Максимумы экзозффектов, °C	Температурный интервал SCS, °C	Температура образования оксида, °C
I	78, 145	242, 392	225–423	423
II	130, 228	249, 413	228–440	440
III	102	231, 243	196–293	293
IV	95	217, 257	154–289	289
V	116, 178	325, 341	247–375	375
VI	98	281	263–319	319
VII		283	265–320	320

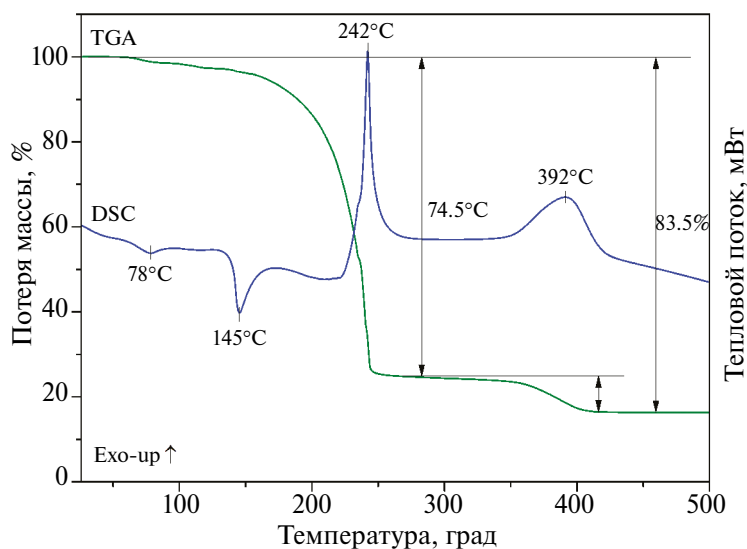


Рис. 7. Термограмма комплекса $[\text{Co}(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$ (I).

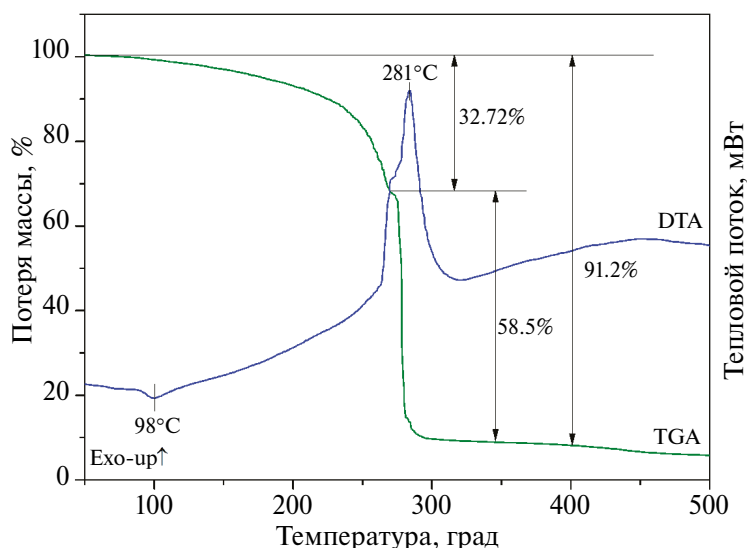


Рис. 8. Термограмма комплекса $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (VI).

На термограмме соединения I наблюдается незначительный эндотермический эффект с максимумом при 78°C , что может быть связано с удалением адсорбированной воды, после чего наступает плавление (максимум при 145°C). В интервале температур 220 – 280°C (максимум при 242°C) наблюдается выраженный экзотермический эффект, сопровождающийся значительной потерей массы, что соответствует протеканию реакции горения. Экзотермический эффект с максимумом при 392°C отвечает окислению оставшихся органических частиц. Общая потеря массы при температуре 500°C составляет около 84% , что соответствует образованию $\text{CoO}_{1-\delta}$, при охлаждении которого в атмосфере воздуха происходит образование Co_3O_4 .

В случае соединения VI плавление наблюдается в интервале 95 – 103°C . Постепенная потеря массы в интервале температур до 268°C может быть связана с разложением части молекул ацетамида в образовавшемся расплаве. Выше 270°C наблюдается выраженный экзотермический эффект, который, по-видимому, является наложением двух эффектов и вызван реакцией окисления оставшихся молекул AA перхлорат-ионами. Выше 310°C ход кривых ТГ и ДСК практически не изменяется. Продуктом разложения также является $\text{CoO}_{1-\delta}$, который при охлаждении в атмосфере воздуха окисляется до Co_3O_4 .

Возможность образования оксида кобальта(II) в изученных условиях может быть использована

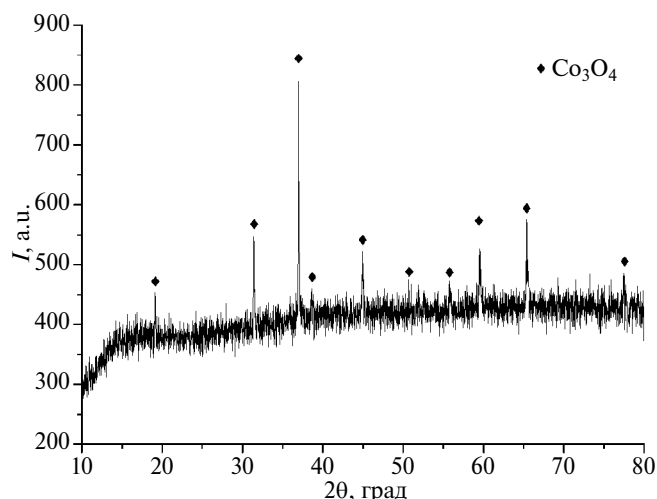


Рис. 9. Дифрактограмма твердого продукта термолитиза комплекса V (* обозначены отражения, характерные для Co_3O_4).

для получения двойных оксидов типа $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, которые в настоящее время синтезируют другими способами [29].

Из анализа данных табл. 2 видно, что температура образования оксидной фазы в случае ацетамида ($280\text{--}300^\circ\text{C}$) оказывается значительно ниже, чем в случае карбамида ($420\text{--}440^\circ\text{C}$). Это может быть связано с тем, что теплота сгорания ацетамида (1191.5 кДж/моль) выше, чем у карбамида (635.0 кДж/моль).

При термическом разложении перхлоратных комплексов наблюдается понижение температуры образования оксидной фазы при термолитизе карбамидных соединений и ее повышение в случае ацетамидных комплексов по сравнению с нитратными комплексами. Так,

например, при термолитизе образца VI температура образования оксида на 26°C выше по сравнению с III.

Как было показано методом РФА, твердые остатки пиролиза всех исследуемых комплексов на воздухе при 900°C представляют собой однофазные образцы Co_3O_4 .

Продукты термодеструкции проанализированы методами РФА (рис. 9) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 10). Показано, что твердые остатки пиролиза всех выделенных комплексов на воздухе при 900°C представляют собой однофазные образцы Co_3O_4 .

На основе результатов ПЭМ определено распределение частиц по размерам (рис. 11). Значения, полученные по методу Дебая–Шеррера (приведены в скобках), коррелируют с данными ПЭМ. Показано, что в образце Co_3O_4 , полученном при термолитизе соединения V, преобладают частицы с размером 24 (46) нм. Для образцов I и II характерны размеры частиц около 75 (91) и 622 (687) нм соответственно.

Известно, что Co_3O_4 наряду с такими оксидами, как Fe_3O_4 и Mn_3O_4 , эффективен в образовании гидроксильных радикалов по механизму Фентона в ряде процессов окисления [30]. В связи с этим было принято решение испытать полученный описанным выше способом наноразмерный оксид кобальта в качестве катализатора в реакции эпексидирования аллилового спирта в глицидол:

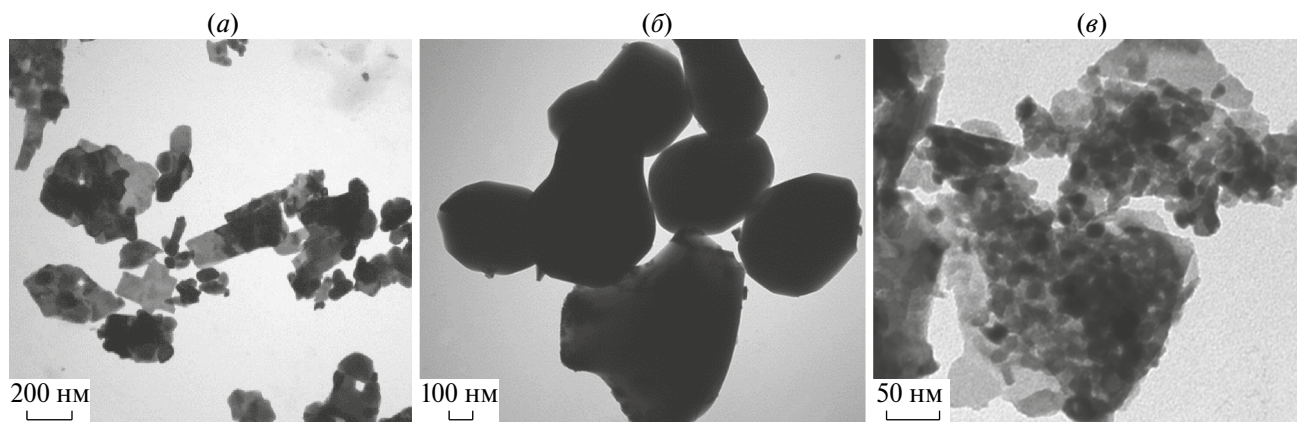
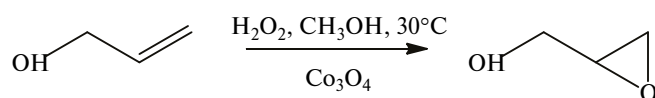


Рис. 10. Микрофотографии продукта термолитиза образцов I (a), II (b) и V (c).

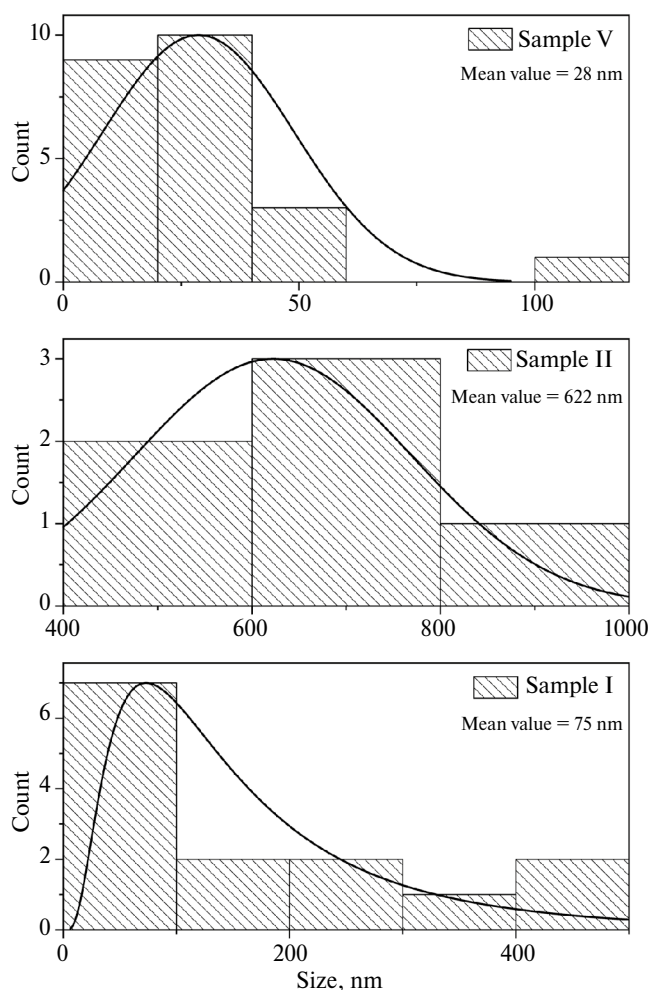


Рис. 11. Распределение по размерам частиц Co_3O_4 , полученного термолизом соединений I, II и V.

В табл. 3 сравнивается каталитическая активность полученного в данной работе оксида кобальта и промышленного катализатора — титаносодержащего цеолита марки TS-1 [31].

Достоинством полученного Co_3O_4 является высокая селективность образования продукта по пероксиду водорода, сравнимая с показателем, полученным для промышленного катализатора. Также Co_3O_4 обеспечил степень превращения аллилового спирта, сравнимую со степенью превращения субстрата в условиях катализа TS-1.

Низкая селективность образования продукта по второму реагенту (аллиловому спирту), по-видимому, обусловлена образованием большого количества олигомеров из глицидола, которые дезактивируют катализатор и тормозят процесс. В связи с этим процесс практически останавливается после 15 мин от начала эксперимента. Наноразмерный оксид кобальта уступает катализатору низкотемпературного процесса эпексидирования алкенов TS-1, однако он может быть рекомендован для исследования каталитической активности в других процессах с использованием пероксида водорода.

В заключение отметим, что при взаимодействии нитрата или перхлората кобальта(II) с ацетамидом или карбамидом образуются следующие комплексные соединения: $[\text{Co}(\text{Ur})_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{AA}$, $[\text{Co}(\text{Ur})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{ClO}_4)_2$. Данные комплексы являются промежуточными соединениями при получении оксида кобальта методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

При термическом разложении полученных комплексов образуется оксид Co_3O_4 , размер частиц которых варьирует в пределах 75–650 нм.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ выполнен в Центре коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проведены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Термический анализ выполнен с использованием оборудования Центра совместного использования средств Национального исследовательского центра Курчатовского института “Исследовательский центр — ИРЕА”.

Таблица 3. Основные технологические показатели каталитической реакции

Катализатор	Co_3O_4	TS-1
Степень превращения аллилового спирта, %	21.5	26.0
Селективность образования глицидола по аллиловому спирту, %	6.0	83.8
Степень превращения пероксида водорода, %	2.5	44.6
Селективность образования глицидола по пероксиду водорода, %	93.8	99.8

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-19-00403).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верецагин А.Л.* Препаративный самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидов. Бийск, 2013. 147 с.
2. *Мержанов А.Г.* // Изв. вузов. 2006. № 5. С. 5.
3. *Din A., Akhtar K., Karimov Kh.S. et al.* // J. Mol. Liquids. 2017. V. 237. P. 266.
4. *Deng J., Kang L., Bai G. et al.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 132. P. 127.
5. *Петричко М.И., Караваев И.А., Савинкина Е.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 482 (*Petrichko M.I., Karavaev I.A., Savinkina E.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 4. P. 415). <https://doi.org/10.1134/S0036023623600193>
6. *Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R. et al.* // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 2. P. 1379.
7. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120759.
8. *Подболотов К.Б., Волочко А.Т., Хорт А.А.* // Перспективные материалы и технологии / Под ред. В.В. Клубовича. Витебск: Изд-во УО "ВГТУ", 2017. Т. 2. С. 171.
9. *Wen W., Wu J.-M., Tu J.-P.* // J. Alloys Comp. 2012. V. 513. P. 592.
10. *Jung J.C.-Y., Sui P.-C., Zhang J.* // J. Energy Storage. 2021. V. 35. P. 102217.
11. *Hu X., Wei L., Chen R. et al.* // ChemSelect. 2020. V. 5. № 17. P. 5268.
12. *Vojisavljevic K., Wicker S., Can I. et al.* // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. № 4. P. 1118.
13. *Ma J., Wei H., Liu Y. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 21205.
14. *Toniolo J.C., Takimi A.S., Bergmann C.P.* // Mat. Res. Bull. 2010. V. 45. № 6. P. 672.
15. *Groven L.J., Pfeil T.L., Pourpoint T.L.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. № 15. P. 6377.
16. *Luo J., Yathirajan H.S.* // Ind. J. Mater. Sci. 2013. V. 2014. P. 787306.
17. *Pay Т.Ф., Куркутова Е.Н.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 204. № 2. С. 342.
18. *Krawchuk A., Stadnicka K.* // Acta Crystallogr. C. 2007. V. 63. P. 448.
19. *Pay Т.Ф., Куркутова Е.Н.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 3. С. 600.
20. *Gentile P.S., White J., Haddad S.* // Inorg. Chim. Acta. 1974. V. 8. P. 97.
21. *Gentile P.S., Carfagno P., Haddad S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1972. V. 6. P. 296.
22. *McGillicuddy R.D., Thapa S., Wenny M.B. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 45. P. 19170.
23. SAINT. Madison (WI USA): Bruker AXS Inc., 2018.
24. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
26. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
27. *Накамото К.* // ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
28. *Rosenthal M.R.* // J. Chem. Education. 1973. V. 50. № 5. P. 331.
29. *Никишина Е.Е.* // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 6. С. 502.
30. *Shokri A., Fard M.S.* // Environmental Challenges. 2022. V. 7. P. 100534.
31. *Пастухова Ж.Ю., Левитин В.В., Кацман Е.А., Брук Л.Г.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 5. С. 551.

Coordination Compounds of Cobalt(II) Nitrate and Perchlorate with Acetamide and Carbamide: Precursors for the Synthesis of Catalytically Active Tricobalt Tetraoxide

R. A. Rodriguez Pineda^{a, *}, I. A. Karavaev^a, E. V. Savinkina^a, E. V. Volchkova^a, Zh. Yu. Pastukhova^a, L. G. Bruk^a, G. A. Buzanov^b, A. S. Kubasov^b, and V. M. Retivov^c

^aLomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA Russian Technological University, Moscow, Russia

^bKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^cNational Research Center Kurchatov Institute, Moscow, Russia

*e-mail: rodriguez.pineda@yandex.ru

The reactions of cobalt(II) nitrate or perchlorate with acetamide (AA) or carbamide (Ur) in an aqueous medium produce coordination compounds [Co(Ur)₄](NO₃)₂ (I), [Co(Ur)₆](NO₃)₂ (II), [Co(AA)₄(H₂O)₂](NO₃)₂ (III), [Co(AA)₄(H₂O)₂](NO₃)₂·2AA (IV), [Co(Ur)₆](ClO₄)₂ (V), [Co(AA)₄(H₂O)₂](ClO₄)₂ (VI), and [Co(AA)₆](ClO₄)₂ (VII). The compositions of the isolated complexes are determined by physicochemical methods, and the crystal and molecular structures of compounds II, V, VI, and VII are solved. Specific features of the thermal behavior of all synthesized compounds in a wide temperature range are studied in detail. These compounds are shown to be used as precursors in the preparation of nanosized Co₃O₄ using self-propagating high-temperature synthesis. The catalytic activity of thus synthesized Co₃O₄ in the model epoxidation of allyl alcohol is studied.

Keywords: cobalt(II) nitrate, acetamide, carbamide, self-propagating high-temperature synthesis, nanosized tricobalt tetraoxide

REFERENCES

- Vereshchagin, A.L. Preparativnyi samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyi sintez oksidov (Preparative Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Oxides), Biisk, 2013.
- Merzhanov, A.G., *Izv. Vysshikh. Uchebn. Zaved.*, 2006, no. 5, p. 5.
- Din, A., Akhtar, K., Karimov, Kh.S., et al., *J. Mol. Liq.*, 2017, vol. 237, p. 266.
- Deng, J., Kang, L., Bai, G., et al., *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 132, p. 127.
- Petrichko, M.I., Karavaev, I.A., Savinkina, E.V., et al., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2023, vol. 68, no. 4, p. 415. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600193>
- Zhuravlev, V.D., Bamburov, V.G., Beketov, A.R., et al., *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, no. 2, p. 1379.
- Savinkina, E.V., Karavaev, I.A., Grigoriev, M.S., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 2022, vol. 532, p. 120759.
- Podbolotov, K.B., Volochko, A.T., and Khort, A.A., *Perspektivnye materialy i tekhnologii (Prospective Materials and Technologies)*, Klubovich, V.V., Ed., Vitebsk: UO VGTU, 2017, vol. 2, p. 171.
- Wen, W., Wu, J.-M., and Tu, J.-P., *J. Alloys Comp.*, 2012, vol. 513, p. 592.
- Jung, J.C.Y., Sui, P.C., and Zhang, J., *J. Energy Storage*, 2021, vol. 35, p. 102217.
- Hu, X., Wei, L., Chen, R., et al., *ChemSelect*, 2020, vol. 5, no. 17, p. 5268.
- Vojisavljevic, K., Wicker, S., Can, I., et al., *Adv. Powder Technol.*, 2017, vol. 28, no. 4, p. 1118.
- Ma, J., Wei, H., Liu, Y., et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 21205.
- Toniolo, J.C., Takimi, A.S., and Bergmann, C.P., *Mater. Res. Bull.*, 2010, vol. 45, no. 6, p. 672.
- Groven, L.J., Pfeil, T.L., and Pourpoint, T.L., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, no. 15, p. 6377.
- Luo, J. and Yathirajan, H.S., *Ind. J. Mater. Sci.*, 2013, vol. 2014, p. 787306.
- Rau, T.F. and Kurkutova, E.N., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1971, vol. 204, no. 2, p. 342.
- Krawchuk, A. and Stadnicka, K., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Chem. Commun.*, 2007, vol. 63, p. 448.
- Rau, T.F. and Kurkutova, E.N., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1972, vol. 204, no. 3, p. 600.
- Gentile, P.S., White, J., and Haddad, S., *Inorg. Chim. Acta*, 1974, vol. 8, p. 97.
- Gentile, P.S., Carfagno, P., Haddad, S., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 1972, vol. 6, p. 296.
- McGillicuddy, R.D., Thapa, S., Wenny, M.B., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, vol. 142, no. 45, p. 19170.
- SAINT, Madison: Bruker AXS Inc., 2018.
- Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G.M., and Stalke, D., *J. Appl. Crystallogr.*, 2015, vol. 48, no. 1, p. 3.
- Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, vol. 71, p. 3.
- Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, p. 339.
- Nakamoto, K., *Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York: Wiley, 1986.
- Rosenthal, M.R., *J. Chem. Educ.*, 1973, vol. 50, no. 5, p. 331.
- Nikishina, E.E., *Tonkie Khim. Tekhnol.*, 2021, vol. 16, no. 6, p. 502.
- Shokri, A. and Fard, M.S., *Environmental Challenges*, 2022, vol. 7, p. 100534.
- Pastukhova, Zh.Yu., Levitin, V.V., Katsman, E.A., and Bruk, L.G., *Kinet. Katal.*, 2021, vol. 62, no. 5, p. 551.