

УДК 546.732:546.265:539.26:537.621.4/.5

ТРИФЛАТЫ КОБАЛЬТА $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ И $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. Е. В. Карпова^{1, *}, М. А. Рябов¹, М. А. Захаров¹, А. М. Алексева¹, А. В. Миронов¹,
Е. С. Козлякова^{1, 2}, В. В. Королев², И. В. Морозов^{1, 2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*e-mail: karpova@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 02.02.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Гексагидрат трифлата кобальта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (I) получен кристаллизацией из водного раствора. Дегидратация I в токе аргона при 200°C приводит к образованию безводной соли $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (II). Кристаллические структуры I и II установлены по монокристалльным и порошковым рентгеновским дифракционным данным соответственно. Соединение I изоструктурно $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ и кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{3}m1$, $a = 7.3914(16)$, $c = 8.704(2)$ Å, $V = 411.8(2)$ Å³, $Z = 1$. Структура соединения II (пр. гр. $R\bar{3}$, $a = 4.9996(1)$, $c = 31.3137(8)$ Å, $V = 677.86(3)$ Å³, $Z = 3$) принадлежит к структурному типу $M(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, где $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$. В структурах обоих соединений атомы кобальта находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода, принадлежащих молекулам воды (I) или трифлатным группам (II). В I катионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, расположенные в узлах правильной треугольной сетки за счет соединения водородными связями с анионами $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$, образуют слои, параллельные плоскости (001). При дегидратации I с образованием II связывание октаэдров $[\text{CoO}_6]$ осуществляется через группу $\mu_3\text{-CF}_3\text{SO}_3$ с сохранением слоистой структуры. Полученные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа с дифференциальным термическим анализом и масс-спектральным анализом газообразных продуктов разложения. Результаты исследования магнитных свойств I и II свидетельствуют об отсутствии магнитного упорядочения при низких температурах и соответствуют парамагнитному поведению I и II при высоких температурах со значительным вкладом спин-орбитального взаимодействия в эффективный магнитный момент атома кобальта.

Ключевые слова: трифлаты кобальта(II), рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, масс-спектральный анализ, термический анализ, молекулярный магнетик

DOI: 10.31857/S0132344X22110056

Безводные трифлаты проявляют свойства кислот Льюиса и применяются в качестве катализаторов в различных органических реакциях. Трифторметансульфоновая кислота $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и ее соли – трифторметансульфонаты (трифлаты) – находят широкое применение в реакциях нуклеофильного замещения. Например, метил- и этилтрифлаты примерно в 25000 раз более реакционноспособны, чем соответствующие тозилаты, причем гидролиз этилтрифлата является процессом S_N2 [1]. Интерес к трифлатам связан не только с их применением в качестве катализаторов. Многие трифлаты вплоть до настоящего времени остаются малоизученными, в том числе отсутствуют сведения

об их кристаллическом строении и термической стабильности. Кроме того, определенный интерес представляет изучение магнитных свойств трифлатов, что обусловлено возможностью реализации низкоразмерного магнитного упорядочения или геометрически обусловленной фрустрации [2]. В настоящее время представленные в литературе сведения о кристаллическом строении трифлатов d -элементов весьма ограничены. Так, имеются данные о структурах некоторых гексагидратов трифлатов $3d$ -металлов $M(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Fe}$ [3], Ni [4]; для трифлатов кобальта в литературе имеется информация только о синтезе и некоторых свойствах гептагидрата трифлата

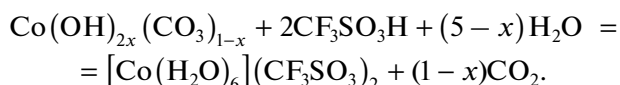
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5]. Также есть данные о структурах нескольких трифлатов двухвалентных металлов $\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cu}$ [6] и свойствах безводного трифлата $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [5, 7]. В настоящей работе мы представляем синтез и кристаллическое строение гексагидрата трифлата кобальта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (I) и безводного трифлата $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (II). Полученные соединения охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, проведено исследование их термической стабильности и магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали трифторметансульфоновую кислоту ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 99%, марки extra pure, фирмы ACROS), основной карбонат кобальта $\text{Co}(\text{OH})_{2x}(\text{CO}_3)_{1-x}$ (марки “ч.д.а.”), дистиллированная вода.

Образцы соединения I хранили под маточным раствором в герметично закрытых бюксах или в виде кристаллического образца в герметично закрытых бюксах, образцы соединения II – в перчаточном боксе марки “Спектроскопические системы” с контролируемой атмосферой аргона ($p(\text{O}_2), p(\text{H}_2\text{O}) < 0.1$ м.д.).

Синтез $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (I). Соединение I получали при постепенном концентрировании водного раствора, приготовленного растворением основного карбоната кобальта(II) в 30%-ной трифторметансульфоновой кислоте:



В результате взаимодействия исходных веществ (независимо от их соотношения) образуется раствор красно-оранжевого цвета. Выдерживание раствора в течение 7 сут на воздухе при комнатной температуре приводит к кристаллизации оранжево-красных кристаллов I ромбоэдрической формы.

ИК-спектр образца I (ν , cm^{-1}): 3600–3200 $\nu(\text{OH})$, 1648, 1615 $\delta(\text{OH})$, 1229, 1187 $\nu(\text{CF}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$, 1028 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$, 767, 719 $\nu(\text{C}-\text{S})$, $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$, 633 $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ [7, 8].

Синтез $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (II). Условия синтеза соединения II выбирали на основании результатов термического анализа. Поликристаллический однофазный образец II получали в результате выдерживания образца соединения I в платиновом тигле в токе аргона в течение 3 ч при 200°C. Для предотвращения взаимодействия II с парами воды все синтетические операции и хранение образцов осуществляли в инертной атмосфере аргона, а при проведении исследований методом порошковой рентгеновской дифракции использовали рентгеноаморфный скотч.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum One, оборудованном приставкой для регистрации спектров методом НПВО в интервале волновых чисел от 580 до 4000 cm^{-1} .

Термогравиметрический анализ (ТГ), дифференциальный термический анализ (ДТА) и масс-спектрометрию (МС) газообразных продуктов разложения образцов проводили с использованием анализатора NETZSCH STA409 PC/PG, оборудованного квадрупольным масс-анализатором NETZSCH QMS403C в токе аргона (скорость подачи газа 20 мл/мин, скорость нагрева 5°C/мин) в температурном диапазоне 20–800°C.

Поликристаллический образец соединения I был исследован методом синхротронной порошковой рентгеновской дифракции ($\lambda = 0.35451 \text{ \AA}$, $T = 200 \text{ K}$) (European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), ID22, Гренобль, Франция).

Порошковые рентгеновские дифракционные данные для образцов II получали при комнатной температуре с использованием камеры Гинье высокого разрешения (Image Plate Huber G670, CoK_α -излучение, $\lambda = 1.79028 \text{ \AA}$, Ge(111) монохроматор, угловой диапазон 3.000–100.300 $2\theta^\circ$, шаг 0.005). Предварительно перетертые в агатовой ступке образцы в инертной атмосфере аргона наносили на лавсановую рентгеноаморфную пленку и закрепляли на кассете дифрактометра рентгеноаморфным скотчем марки Картон®. Часть образцов была исследована с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (геометрия “на отражение”, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор).

Для обработки данных порошковой рентгеновской дифракции использовали базы данных PDF-2+ [9], а также комплекс программ STOE WinXPow [10] и JANA2006 [11].

Дополнительные сведения о кристаллической структуре II можно получить из базы данных Fachinformationszentrum Karlsruhe (ICSD № 2141865; crysdata@fiz-karlsruhe.de).

РСА I проведен на дифрактометре STOE Stadi-Vari Pilatus 100 K (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$). Обработку и анализ структурных данных в процессе решения и уточнения проведены в программной оболочке WinGX [12]. Принимая во внимание неопределенную форму кристалла, использованного для проведения структурных экспериментов, учет поглощения произведен аналитически. Измеренные интенсивности отражений скорректированы на факторы Лоренца и поляризации. Структура I решена с помощью программы SHELXT [13]. Первоначально были найдены атомы кобальта, серы и кислорода. Атомы углерода, фтора и водорода найдены из разностных синтезов Фурье. Позиции неводородных атомов уточнены анизотропно, позиции атома водорода – в

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры эксперимента и уточнения для I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_2H_{12}O_{12}F_6S_2Co$
Пр. группа	$P\bar{3}m1$ (№ 164)
a , Å	7.3914(16)
c , Å	8.704(2)
V , Å ³	411.8(2)
Z	1
ρ (выч.), г см ⁻³	1.876
Излучение (λ , Å)	$CuK\alpha$ (1.54186)
Интервал h, k, l	$-8 \leq h \leq 7; -1 \leq k \leq 8; -10 \leq l \leq 10$
Интервал 2θ , град	5.08–66.13
T , К	293(2)
μ , см ⁻¹	11.695
Число отражений собрано/независимых/ $I > 2\sigma(I)$	2358/307/197
R_{int}	0.056
Число уточняемых параметров	31
Полнота данных, %	98.1
GOOF	0.996
R_1	0.049
wR_2 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.110
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	0.301/–0.419

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в структурах I и II в сравнении с изоструктурными аналогами $[Ni(H_2O)_6](CF_3SO_3)_2$ [4] и $Zn(CF_3SO_3)_2$ [6]

Связь	$[Co(H_2O)_6](CF_3SO_3)_2^*$	$[Ni(H_2O)_6](CF_3SO_3)_2$	$Co(CF_3SO_3)_2^*$	$Zn(CF_3SO_3)_2$
M–O	2.074(5)	2.035(2)	2.032(1)	2.069(2)
S–O	1.447(4)	1.443(2)	1.508(2)	1.445(3)
C–S	1.809(15)	1.830(6)	1.758(5)	1.820(2)
C–F	1.321(6)	1.322(3)	1.376(2)	1.302(3)

* Данная работа.

изотропном приближении в полноматричном приближении в программе SHELXL [14]. Кристаллографические данные и параметры монокристалльного дифракционного эксперимента для I представлены в табл. 1, основные межатомные расстояния для структуры I приведены в табл. 2 [4, 5].

Дополнительные сведения о кристаллической структуре I можно получить из базы данных Fachinformationszentrum Karlsruhe (ICSD № 1941425; crysdata@fiz-karlsruhe.de).

Измерения температурных ($\chi(T)$) и полевых ($M(B)$) зависимостей намагниченности при 2–300 К и 0–9 Тл соответственно выполняли с использованием СКВИД-магнитометра MPMS-XL7

(Magnetic Property Measurement System, Quantum Design), а также вибромагнитометра в составе системы измерения физических свойств (PPMS, Quantum Design). Для недопущения изменения гидратного состава образцов их хранили и измеряли в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона. Масса измеряемых образцов составляла от 15 до 25 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поликристаллический образец I, полученный путем перетирания кристаллов, был исследован методом синхротронной порошковой рентгеновской дифракции при температуре 200 К. Положение и относительные интенсивности рефлексов

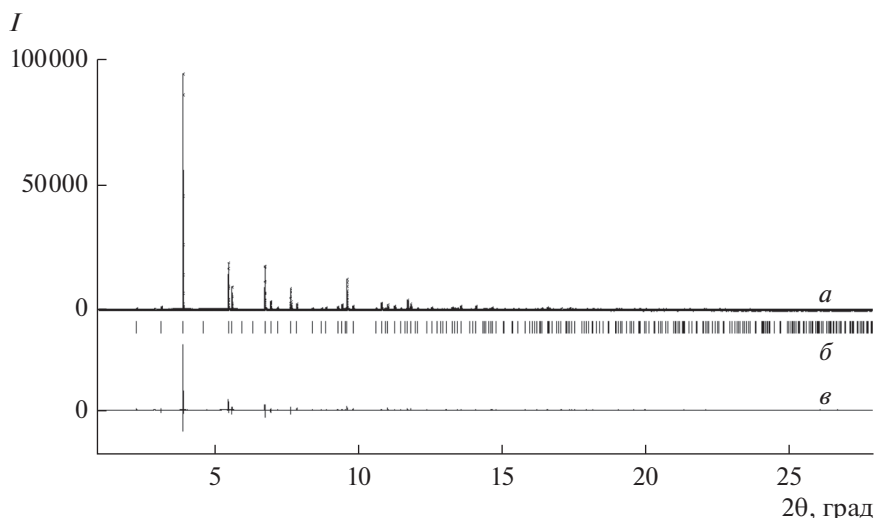


Рис. 1. Экспериментальная (а), расчетная (б) и разностная (в) рентгенограммы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, полученные на синхротронном излучении ($\lambda = 0.35451 \text{ \AA}$, 200 К).

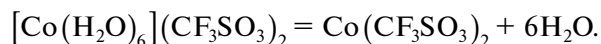
на рентгенограмме образца I сходны с таковыми для гексагидрата трифлата никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [4] (рис. 1). Это позволяет предположить получение изоструктурного соединения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (I). Все рефлексы на рентгенограмме были проиндексированы в тригональной сингонии, пространственной группе $P\bar{3}m1$, с параметрами ячейки $a = 7.3592(2)$, $c = 8.72103(4) \text{ \AA}$, $R_p = 0.106$.

Закономерное увеличение параметров элементарной ячейки по сравнению с $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($a = 7.368(3)$, $c = 8.672(4) \text{ \AA}$ [4]) связано с увеличением ионного радиуса катиона Co^{2+}

(высокоспиновое состояние, КЧ 6: $r(\text{Co}^{2+}) = 0.745 \text{ \AA}$, $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$).

ИК-спектр образца I коррелирует с ИК-спектром безводного трифлата кобальта [15], отнесение сделано в соответствии с данными, представленными в [8]. По сравнению с данными для безводной соли [15] появление на ИК-спектре широкого пика в диапазоне $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии кристаллизационной воды. Полоса симметричного валентного колебания $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ смещена в коротковолновую область, что может быть связано с различием в координации трифлат-аниона, как и в [5, 7].

С использованием ТГ- и ДТА-анализов, совмещенных с МС-анализом газообразных продуктов разложения, установлено, что разложение соединения I протекает в две стадии (рис. 2). Первая стадия – дегидратация – начинается сразу после начала нагревания и оканчивается при 135°C . Выход на плато после потери 22.77% начальной массы образца соответствует удалению всей кристаллизационной воды и образованию безводной соли II по реакции (теоретическая потеря массы 23.2%):



Согласно данным термического анализа, соединение II устойчиво в широком диапазоне температур – до 460°C . В температурном диапазоне $460\text{--}520^\circ\text{C}$ происходит резкая потеря массы, составляющая 55.93 мас. % от исходной массы, что хорошо соответствует образованию CoF_2 (теоретическая потеря массы 55.91%), причем появление молекул воды не наблюдается. Данные порошковой рентгеновской дифракции образца после термического анализа подтверждает образование фторида кобальта CoF_2 . Таким образом, при тем-

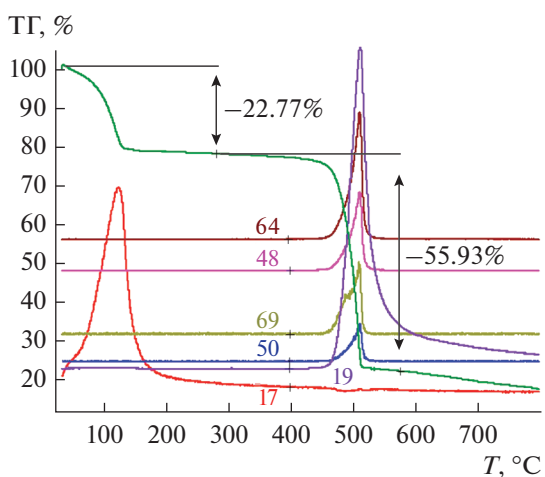


Рис. 2. Термогравиметрическая зависимость изменения относительной массы (ТГ) и основные ионные токи в масс-спектре (МС) газообразных продуктов разложения для образца I (приведены массовые числа соответствующих ионных токов).

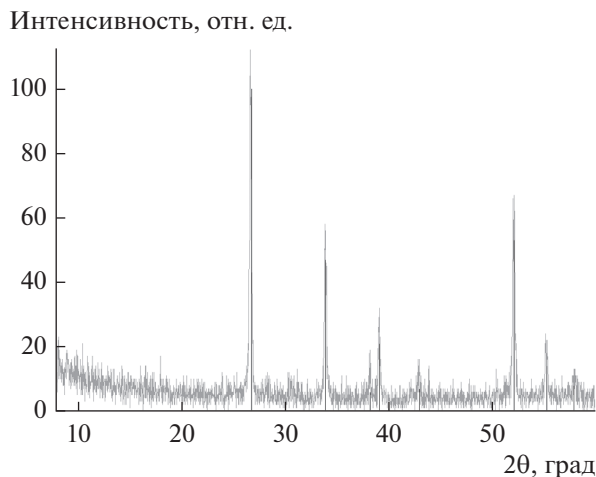


Рис. 3. Сравнение рентгенограммы кристаллического продукта разложения образца II с теоретической рентгенограммой CoF_2 (штрих-диаграмма) [16].

пературе выше 460°C соединение II разлагается с образованием CoF_2 (рис. 3) [16].

Рентгенограмма полученного образца II показана на рис. 4. Все рефлексы на рентгенограмме проиндексированы в гексагональной сингонии с параметрами $a = 4.9996(1)$, $c = 31.3137(8)$ Å. Систематические погасания рефлексов (hkl : $-h + k + l = 3n$) соответствуют пр. гр. $R\bar{3}$, характерной для безводных трифлатов двухзарядных катионов $\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$ [6]. Следует отметить, что соединение II крайне гигроскопично: даже незначительный по продолжительности контакт образца II с воздухом приводил к появлению примеси кристаллогидрата I.

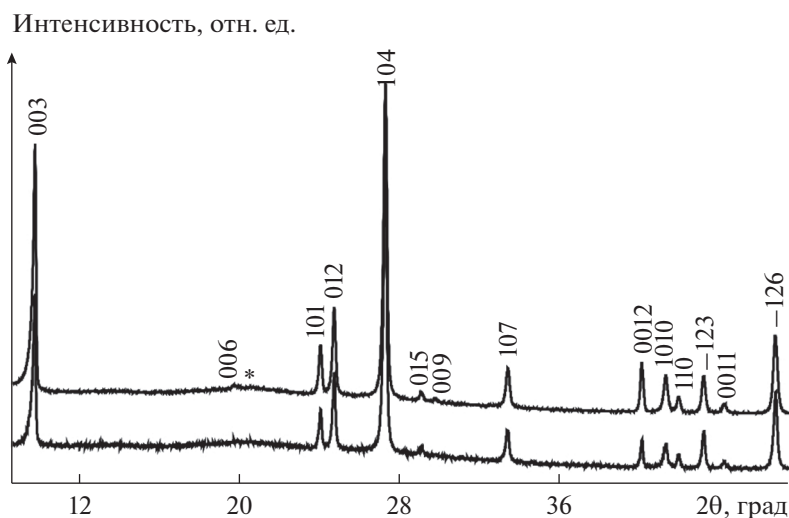


Рис. 4. Участок рентгенограмм образца II (излучение $\text{CoK}\alpha$). Верхняя рентгенограмма получена при более длительном дифракционном эксперименте. Знаком * отмечен рефлекс примеси I. Индексы рефлексов соответствуют гексагональной ячейке с параметрами: $a = 4.9996(1)$, $c = 31.3137(8)$ Å.

Структура I (рис. 5) состоит из слоев, образованных октаэдрами $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ и трифлатными группами (CF_3SO_3) , расположенными вдоль направления $[001]$. В октаэдрах присутствует шесть равных контактов $\text{Co}-\text{O}$, связывающих атом кобальта с атомами кислорода молекул воды. Формирование слоев происходит за счет водородных связей, образованных атомами водорода молекул воды и атомами кислорода трифлатной группы (O_w-H 0.87(5), $\text{H}\dots\text{O}$ 1.98(5), $\text{O}_w\dots\text{O}$ 2.817(4) Å, $\angle\text{O}_w-\text{H}\dots\text{O}$ 161°).

В слоях, параллельных плоскости (001), октаэдры $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ расположены по мотиву правильной треугольной сетки (рис. 6a). Группы CF_3 направлены в межслоевое пространство, так, что минимальное расстояние в плоскости (001) между атомами фтора из соседних слоев составляет 3.045 Å.

Структура II определена методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции с использованием структуры $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ [6] в качестве исходной модели. Кристаллографические данные и параметры порошкового дифракционного эксперимента II представлены в табл. 3, значения основных межатомных расстояний — в табл. 2. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы показаны на рис. 6.

Следует отметить, что в [6] решение структур соединений $\text{M}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$, проводили с использованием данных синхротронной порошковой рентгеновской дифракции. При этом в структурную модель вводили разупорядочение атомов O и F по трем позициям с постоянной заселенностью 0.333, расположенным на расстояниях менее 0.05 Å друг от друга. В дан-

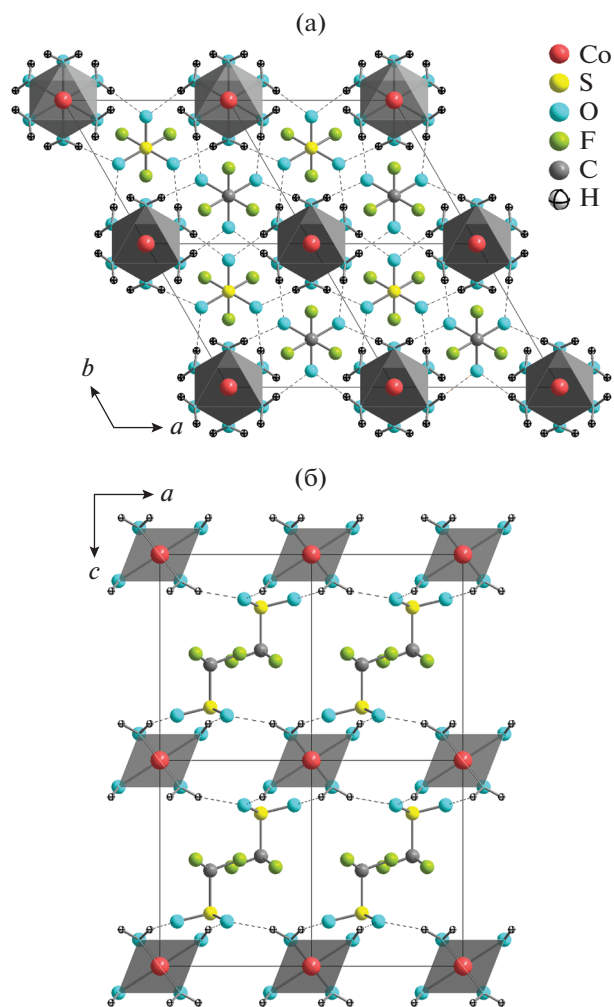


Рис. 5. Структура $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, вид вдоль оси c (а) и вдоль оси b (б).

ной работе использована структурная модель с одной кристаллографически независимой позицией О и одной позицией F. Атом О входит в первую координационную сферу кобальта, что делает маловероятным его разупорядочение. Ситуация с возможным разупорядочением CF_3 -групп гораздо сложнее. Если в структуре I данные группы соседних слоев располагаются в одной плоскости, что создает стерические затруднения для их свободного вращения, то в структуре II CF_3 -группы разделены полостью (ширину которой можно оценить, как 2.71 \AA), что допускает возможность свободного вращения. Подобное вращение известно даже для более крупных фрагментов молекул, таких как метилированный циклопентадиенил [17]. Наиболее вероятно, что существует несколько предпочтительных положений CF_3 -групп в структуре $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, но определить их с использованием лабораторных порошковых дифракционных данных не представляется возможным, поэтому в данной работе мы ограничились структурной моделью с одной независимой позицией атома F.

Дегидратация I с образованием II сопровождается сохранением слоистой структуры за счет связывания октаэдров $[\text{CoO}_6]$ μ_3 - (CF_3SO_3) -группами (рис. 7). При этом сохраняется треугольный мотив расположения катионов Co^{2+} .

В структуре II по сравнению с I наблюдается закономерное незначительное сокращение расстояния $\text{Co}-\text{O}$ (табл. 2) при существенном (от ~ 7.4 до $\sim 5 \text{ \AA}$) сокращении расстояния между соседними $[\text{CoO}_6]/(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ -группами в слое. Это приводит к смещению слоев друг относительно друга вдоль направления $[001]$ на $(1/3, 1/3, 0)$ и утроению c -параметра. В структуре II CF_3 -группы разделены полостью, в то время как в I атомы F

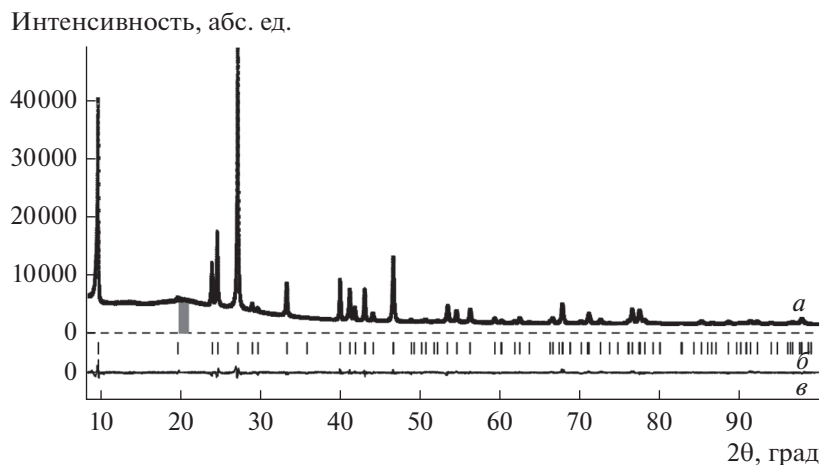


Рис. 6. Экспериментальная (а), расчетная (б) и разностная (в) рентгенограммы, полученные в результате уточнения структуры II методом Ритвельда. Область (выделено серым), соответствующая примеси I, образующейся при увеличении времени дифракционного эксперимента, была исключена из уточнения.

Таблица 3. Кристаллографические данные и основные параметры порошкового рентгеновского эксперимента для II

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₂ O ₆ F ₆ S ₂ Co
<i>M</i>	357.1
Пр. группа	<i>R</i> $\bar{3}$ (№ 148)
<i>a</i> , Å	4.9996(1)
<i>c</i> , Å	31.3137(8)
<i>V</i> , Å ³	677.86(3)
<i>Z</i>	3
ρ (выч.), г см ⁻³	2.62
Излучение (λ , Å)	CoK α /1.79028
Интервал 2 θ , град	8.440–100.005
<i>T</i> , К	295
μ , см ⁻¹	12.89
Число точек	18313
Число наблюдаемых рефлексов	105
Число уточняемых параметров	31
<i>R</i> _I , <i>R</i> _{exp}	0.0603, 0.0179
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp}	0.022, 0.030
GOF	1.66

соседних слоев находятся практически в одной плоскости.

Поведение температурных зависимостей магнитной восприимчивости ($\chi(T)$) I и II (рис. 8) может быть описано законом Кюри–Вейса

$\chi = \chi_0 + \frac{C_{CW}}{T - \Theta}$ в широком интервале температур 15–300 К для I и 90–300 К для II. Температурные зависимости $\chi(T)$ (рис. 8а) для I и II измерены в поле $B = 0.1$ Тл. Показаны зависимости обратной восприимчивости $1/(\chi - \chi_0)$ (рис. 8а, вставка), демонстрирующие линейное поведение при высоких температурах согласно закону Кюри–Вейса и отклонение от линейности при низких, что может говорить о вкладе эффектов спин-орбитального взаимодействия ионов кобальта и эффектов кристаллического поля. Зависимости $M(B)$ для I и II, измеренные при температурах 2 и 300 К, представлены на рис. 8б.

Признаков магнитного упорядочения для трифлатов кобальта при низких температурах не наблюдается. Качественно полученные данные $\chi(T)$ и $M(B)$ для обоих образцов соответствуют парамагнитному поведению на всем исследуемом диапазоне температур 2–300 К со значительным вкладом спин-орбитального взаимодействия в магнитные свойства. Низкотемпературные зависимости $M(B)$ были описаны суммой функции Бриллюэна и линейного вклада, предположи-

тельно соответствующего парамагнетизму ван Флека [18]:

$$M(B) = Ng_J\mu_B J \left[\frac{2J+1}{2J} \operatorname{ch} \left(\frac{2J+1}{2J} \frac{g_J\mu_B JB}{k_B T} \right) - \frac{1}{2J} \operatorname{ch} \left(\frac{1}{2J} \frac{g_J\mu_B JB}{k_B T} \right) \right] + \chi_0 B.$$

Для соединения I оптимальное значение *g*-фактора составило 3.32, значение полного углового момента (*J*) – 0.72 при 2 К. Для безводной соли II *g*-фактор равен 3.84, а *J* близок к теоретическому, равному 1/2. Такие высокие значения *g*-фактора соответствуют литературным данным для Co²⁺ в октаэдрическом окружении [19]. Близость полного углового момента к *J* = 1/2, отличающегося от чисто спинового значения *S* = 3/2, также хорошо известна для соединений кобальта.

Отклонение от закона Кюри–Вейса может быть связано с вкладом обменных взаимодействий ближнего порядка, спин-орбитальным взаимодействием или вкладом дефектов/примесей. Отрицательное значение константы Вейса $\theta \approx -5.6$ К для I и $\theta \approx -54$ К для II говорит о преобладании антиферромагнитного обменного взаимодействия в магнитной подсистеме. Константа Кюри $C_{CW} \approx 2.53$ эме/(моль К) для I и $C_{CW} \approx 3.96$ эме/(моль К) для II дает оценку эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$), равного 4.5 и 5.6 μ_B соответственно.

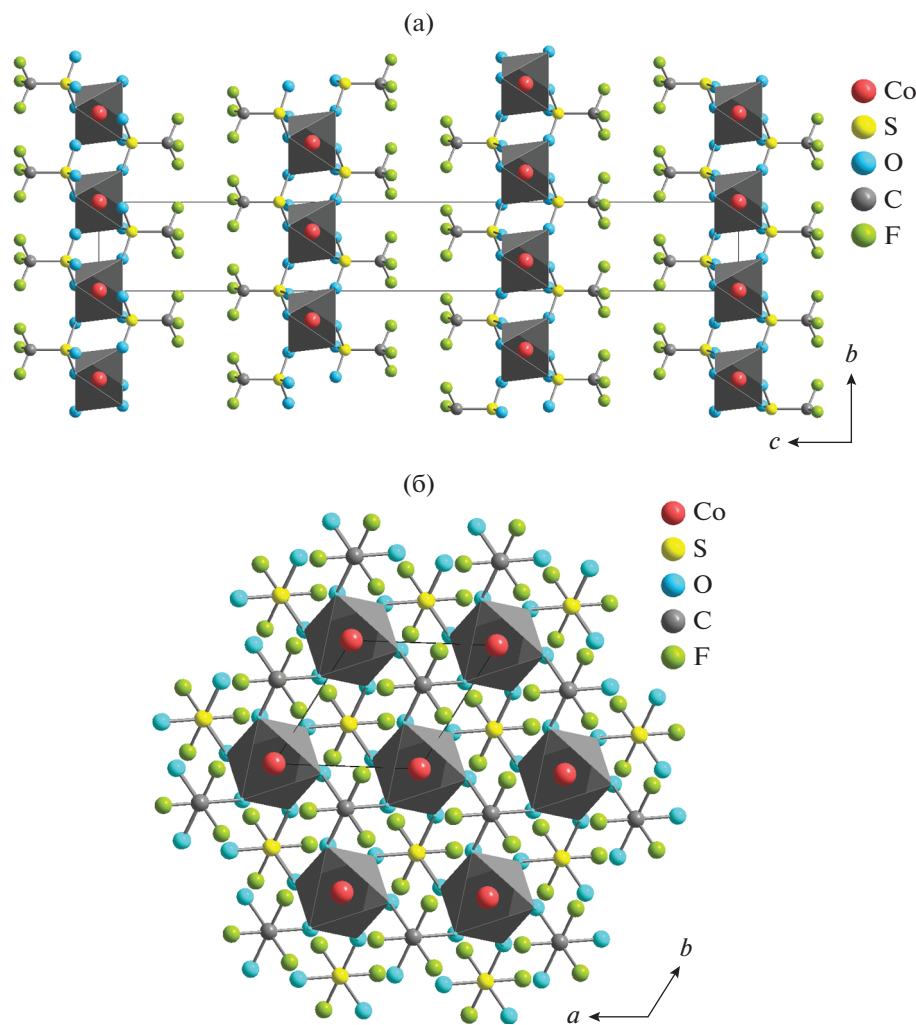


Рис. 7. Структура $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$: вид вдоль оси a (а) и вдоль оси c (атомы одного слоя) (б).

Эти величины существенно превышают теоретическое чисто спиновое значение для высокоспинового Co^{2+} с $S = 3/2$ ($\mu_{\text{эфф}} = 2\sqrt{S(S+1)} = 3.87 \mu_{\text{B}}$). Это свидетельствует о значительном вкладе спин-орбитального взаимодействия в магнитный момент, что соответствует данным полевых зависимостей $M(B)$. Сравнение с данными, представленными в [5], демонстрирует сходство полученных значений. Для гидрата значение $\mu_{\text{эфф}}$ несколько выше и составляет $4.87 \mu_{\text{B}}$, что может быть связано с наличием примесей или с тем, что данная характеристика представлена для соединения другого состава $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Для безводной соли значение магнитного момента несколько ниже, чем определено нами, и составляет $5.31 \mu_{\text{B}}$, что может быть связано с наличием примеси кристаллогидрата.

Полученные нами данные для I, в том числе и количественно, показывают сходство с известными молекулярными магнетиками на основе

ионов $\text{Co}(\text{II})$ в октаэдрическом окружении лигандов. Сходное поведение $\chi(T)$ и $M(B)$ наблюдалось для квадратной магнитной 2D-решетки $\text{Co}(\text{II})$ [20], для молекулярных кластеров на основе $\text{Co}(\text{II})$ различной величины [21], для треугольной магнитной 2D-подрешетки $\text{Co}(\text{OH})_2$ [22], а также соответствует теоретическим представлениям о поведении молекулярных магнетиков на основе $\text{Co}(\text{II})$ [23]. В то же время сравнительно большое значение температуры Вейса $\theta = -54 \text{ K}$ для II говорит о наличии достаточно сильного магнитного обменного взаимодействия между ионами кобальта, которое можно грубо оценить по формуле $\sum J \approx 3\theta/(S(S+1)) \approx -43 \text{ K}$. Отсутствие признаков магнитного упорядочения вплоть до низких температур (2K), а также треугольный мотив ионов кобальта в структуре, указывают на то, что в данном соединении сильный вклад в магнитные свойства может вносить фрустрация обменных взаимодействий. Однако следует помнить, что подобную картину может давать сильный вклад

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-01059).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Su T.M., Sliwinski W.F., Schleyer P.V.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 19. P. 5386.
2. *Васильев А.Н., Волкова О.С., Зверева Е.А. и др.* Низкоразмерный магнетизм. М.: Физматлит. 2018. 297 с.
3. *Kaduk J.A.* // Powder Diffr. 1999. V. 14. № 3. P. 166.
4. *Сидоров А.А., Решетников А.В., Деомидов С.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. С. 793.
5. *Jansky M.T., Yoke J.T.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. № 12. P. 1707.
6. *Dinnebier R., Sofina N., Hildebrandt L. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2006. V. 62. № 3. P. 467.
7. *Boumizane K., Herzog-Cance M.H., Jones D.J. et al.* // Polyhedron. 1991. V. 10. № 23–24. P. 2757.
8. *Socrates G.* Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Chichester (England): John Wiley & Sons. 2004. 347 p.
9. ICDD PDF-2+ (Database). International Centre for Diffraction Data: Newtown Square (PA, USA), 1998.
10. WinXPOW D.S. Version 2.21. Stoe & Cie GmbH. Darmstadt (Germany), 2007.
11. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
12. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Crystallogr. 1999. V. 32. P. 837.
13. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
14. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
15. *Arduini A.L., Garnett M., Thompson R.C. et al.* // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. № 24. P. 3812.
16. ICDD PDF-2 (Database). International Centre for Diffraction Data: Newtown Square (PA, USA). № 00-024-0329, 071-0653, 081-2033.
17. *Kudinov A.R., Muratov D.V., Rybinskaya M.I. et al.* // J. Organometallic Chem. 1991. V. 414. P. 97.
18. *Blundell S.* Magnetism in Condensed Matter: Oxford Master Series in Physics. Oxford University Press, 2001. P. 29.
19. *Piowarska D., Gnutek P., Rudowicz C.* // Appl. Magn. Reson. 2019. V. 50. P. 797.
20. *Tiwari A., Bhosle V.M., Ramachandran S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 14. P. 142511.
21. *Murrie M.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 6. P. 1986.
22. *Li J.R., Yu Q., Tao Y. et al.* // Chem. Commun. 2007. № 22. P. 2290.
23. *Lloret F., Julve M., Cano J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. № 12–13. P. 3432.

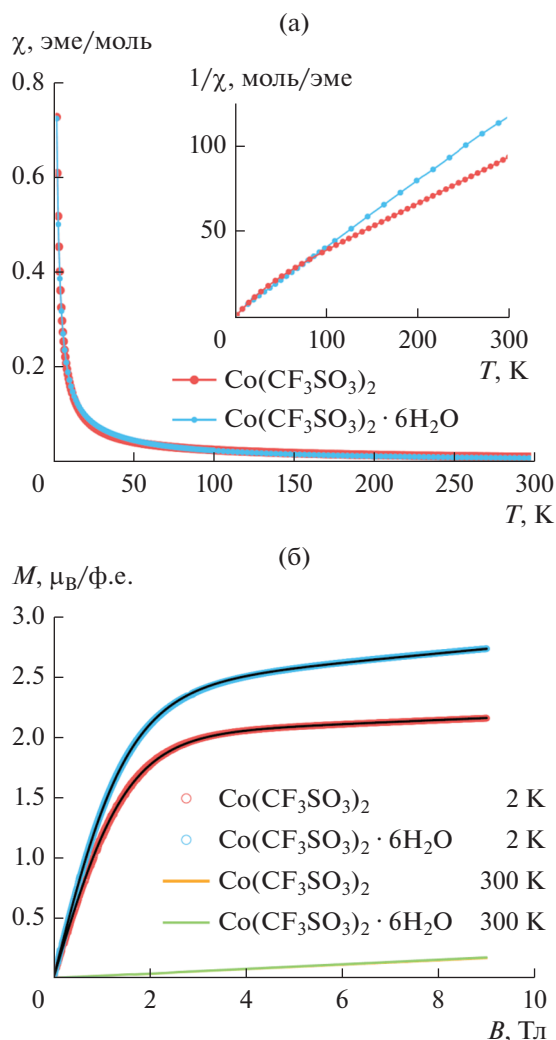


Рис. 8. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для I (голубой) и II (красный), измеренные в режиме охлаждения в поле (FC) $B = 0.1$ Тл (на вставке приведены зависимости обратной восприимчивости $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$) (a); полевые зависимости намагниченности для I и II, измеренные при температурах 2 и 300 К (черными линиями показана аппроксимация экспериментальных кривых функцией Бриллюэна) (б).

спин-орбитального взаимодействия, искажая полученные значения температуры Вейса. Для более точного описания магнитной подсистемы трифлатов кобальта потребуется провести первопринципные расчеты его магнитной подсистемы с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.