

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.562'271:541.49

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ БОРИДОВ КОБАЛЬТА(II). ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ- ПРЕКУРСОРОВ $[\text{CoL}_n][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, $n = 6$; N_2H_4 , $n = 3$)[#]

© 2019 г. Е. А. Малинина¹, Л. В. Гоева¹, Г. А. Бузанов¹, В. В. Авдеева¹, *,
Н. Н. Ефимов¹, И. В. Козерожец¹, Н. Т. Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

*E-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2019 г.

После доработки 05.04.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

Синтезированы и охарактеризованы комплексы состава $[\text{CoL}_n][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, где $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, $n = 6$; N_2H_4 , $n = 3$. Показана возможность их использования в качестве прекурсоров в синтезе бинарных боридов кобальта(II), которые получали термическим восстановлением комплексов-прекурсоров в инертной атмосфере при 650 и 900°C. Чистоту и однородность прекурсоров и продуктов их восстановления устанавливали методами элементного анализа, РФА и ИК-спектроскопии. Проведены магнетохимические исследования прекурсоров и продуктов их отжига. Определена морфология конечных продуктов. Установлено, что продукты восстановления представляют собой структурированную оксид-боридную и нитрид-боридную фазы. Магнетохимическое исследование фаз показало существенное различие в их магнитном поведении.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, применение комплексов кобальта, магнетохимия, бориды

DOI: 10.1134/S0044457X19110126

ВВЕДЕНИЕ

Бориды металлов [1, 2] образуют самостоятельный класс неорганических соединений, которые применяются во многих областях. Среди наиболее используемых в науке и технике боридов можно отметить диборид титана [3, 4] (применяется для изготовления испарителей для расплавов металлов, как компонент жаропрочных сплавов, для инструментальных материалов и износостойких наплавочных покрытий), диборид циркония [4–8] (для изготовления защитных чехлов и элементов термодпар, как нейтронопоглощающий материал для ядерных реакторов и компонент жаропрочных сплавов), диборид хрома [9] (в качестве компонента износостойких наплавочных покрытий), гексаборид кальция [10] (как абразив и нейтронопоглощающий материал). Одним из направлений использования боридов металлов, которое активно развивается в последнее время, является получение высокодисперсных составляющих компонентной базы для создания ультравысокотемпературных керамических ком-

позиционных материалов на основе карбида кремния и борида гафния [11–15].

Многообразие боридных фаз обусловлено различным комбинированием связей между компонентами (атомами металла и бора), что обеспечивает возможность направленного изменения их физических, химических и прочностных характеристик. Высокая тугоплавкость, химическая стойкость в различных агрессивных средах, подобие металлам (высокая электро- и теплопроводность, магнитные свойства) обеспечили этому классу соединений успешное использование в различных областях науки и техники.

В литературе известны следующие способы получения боридов металлов: синтез из элементарных металлов и бора, элемент-термическое восстановление (карботермическое, борокарботермическое или магниитермическое), осаждение из газовой фазы, электролиз расплавленных сред [16].

Многолетние работы в области химии кллозобородородных анионов позволили предложить метод получения боридсодержащих фаз термическим окислением комплексных соединений металлов с кластерными анионами бора в качестве противоионов. Установлено, что кластерные ани-

[#] Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi: 10.1134/S0044457X19110126

оны бора позволяют синтезировать комплексы металлов(II) с легко уходящими лигандами, такие как $[M(\text{solv})_6][B_{10}H_{10}]$, где $\text{solv} = \text{DMF}, \text{DMSO}$; $M = \text{Co}, \text{Ni}$ [17–20], Zn [21], которые образуются в реакционных растворах в отсутствие конкурентоспособных органических лигандов.

Термическое поведение комплексов состава $[Co(\text{solv})_6][B_{10}H_{10}]$ ($\text{solv} = \text{DMF}, \text{DMSO}$) в качестве прекурсоров для низкотемпературного синтеза боридов изучено в работе [17]. Обнаружено, что образование бинарного борида с существенным преобладанием борид-оксидной фазы наблюдается только в продукте термолитиза комплекса $[Co(\text{DMF})_6][B_{10}H_{10}]$.

В настоящей работе описан синтез комплексов кобальта $[Co(H_2O)_6][B_{10}H_{10}]$, $[Co(N_2H_4)_3][B_{10}H_{10}]$ и проведено их термическое окисление в сравнении с известным комплексом $[Co(\text{DMF})_6][B_{10}H_{10}]$ с целью определения возможности синтеза боридсодержащих фаз. Для комплексов-прекурсоров и продуктов их термолитиза выполнены магнетохимические исследования и изучена морфология конечных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Декагидро-клозо-декаборат триэтиламмония $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ синтезировали из декаборана-14 через стадию образования 1,6-бис(триэтиламин)декаборана [22].

Клозо-декабораты щелочных металлов (Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+) получали кипячением $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ в водном растворе соответствующего гидроксида металла до полного удаления триэтиламина. Из клозо-боратов щелочных металлов путем катионного обмена на сильнокислотном катионите КУ-2 синтезировали кислоту $(H_3O)_2[B_{10}H_{10}]$ (20%).

Синтез $[Co(H_2O)_6][B_{10}H_{10}] \cdot nH_2O$ (I). Реакционную смесь, содержащую 20%-ный водный раствор $(H_3O)_2[B_{10}H_{10}]$ (50 мл) и гидроксид кобальта(II), перемешивали до полного растворения гидроксида, при этом контролировали pH реакции (pH 7). Затем реакционный раствор упаривали на ротационном испарителе при 40°C досуха. Выход конечного продукта составил ~95%.

Синтез $[Co(N_2H_4)_3][B_{10}H_{10}]$ (II). Соединение I (3 ммоль) растворяли в 65%-ном водном растворе гидразин гидрата (9 ммоль). В результате изотермического упаривания на воздухе из прозрачного реакционного раствора формировался поликристаллический осадок темно-синего цвета.

$[Co(\text{DMF})_6][B_{10}H_{10}]$ (III) получали по методике, описанной в [17].

Элементный анализ I–III проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение содержания бора и кобальта методом ICP MS вы-

полнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Перед проведением анализа образцы высушивали до постоянной массы.

	H	N	B	Co
Найдено для I, %:	8.04;	30.68;	39.44;	21.51.

Для $H_{22}N_6B_{10}Co$

вычислено, %:	8.11;	30.75;	39.56;	21.57
---------------	-------	--------	--------	-------

	H	B	Co
Найдено для II, %:	7.71;	37.88;	20.59.

Для $H_{22}O_6B_{10}Co$

вычислено, %:	7.77;	37.91;	20.66.
---------------	-------	--------	--------

	C	H	N	B	Co
Найдено для III, %:	35.08;	8.44;	13.57;	17.48;	9.49.

Для $C_{18}H_{52}N_6O_6B_{10}Co$

вычислено, %:	35.11;	8.51;	13.65;	17.56;	9.57.
---------------	--------	-------	--------	--------	-------

ИК-спектры исходных соединений I–III и продуктов их термолитиза записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс”); образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле (Aldrich), использовали пластинки NaCl, спектр записывали в области 4000–400 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} .

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов 2θ 5°–80° с шагом 0.01125°.

Термогравиметрический анализ образцов I и II проводили методом ДСК-ТГА. Образцы прогревали в алундовых тиглях объемом 40–100 мкл в токе аргона высокой чистоты (расход 100 мл/мин); температурный диапазон 20–400, 20–600 и 20–800°C, скорость нагрева образцов 10 град/мин.

Отжиг образцов I–III проводили в лабораторной трубчатой электропечи “Накал”. Образец помещали в кварцевую трубку в корундовом тигле. Отжиг проводили в токе аргона высокой чистоты марки 5.5, скорость подачи газа 300 мг/мин, максимальная температура нагрева образца 900°C достигалась в результате пошагового нагрева на 100°C каждые 10 мин. Образец выдерживали при максимальной температуре в течение 30 мин.

Измерения магнитной восприимчивости (χ) комплексных соединений II и III, а также намагниченности (M) твердотельных отожженных образцов $II_{\text{аргон}}^{900}$ и $III_{\text{аргон}}^{650}$ проводили с использованием автоматизированного комплекса проведения физических измерений PPMS-9 фирмы Quantum Design с опцией для проведения измерений маг-

нитных свойств. Образцы помещали в герметично запаянную полиэтиленовую пленку. С целью предотвращения ориентирования образца во внешнем магнитном поле образцы смачивали минеральным маслом. Вводили поправку на магнитный вклад масла, полиэтиленовую пленку, прободержатель и на диамагнетизм молекулы, используя аддитивную схему Паскаля.

Измерения температурных зависимостей $\chi(T)$ и

$M(T)$ для образцов $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ и $\Pi_{\text{аргон}}^{650}$ проводили в интервале температур 2–300 К в процессе охлаждения со стабилизацией температуры и выдержкой 60 с для каждой точки. Напряженность приложенного измерительного магнитного поля $H_{\text{ДС}} = 5000$ и 100 Э при измерениях $\chi(T)$ и $M(T)$ соответственно. Эффективный магнитный момент (μ) комплексных соединений определяли по формуле $\mu = (8\chi T)^{1/2}$. Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля $M(H)$ продуктов термализации измеряли при температуре $T = 300$ К в интервале магнитных полей $H_{\text{ДС}} = \pm 50$ кЭ. Измерение зависимости $M(H)$ образца Π проводили при 2 К в интервале магнитных полей $H = 0$ –50 кЭ. Измерения частотных зависимостей динамической магнитной восприимчивости комплекса Π проводили при температуре 2 К в постоянном внешнем магнитном поле $H_{\text{ДС}} = 2500$ и 5000 Э. Амплитуда модуляции была равна $H_{\text{АС}} = 5, 3$ и 1 Э в интервале частот $\nu = 10$ –100, 100–1000 и 1000–10000 Гц соответственно.

Сканирующую электронную микроскопию

(СЭМ) продукта отжига $\Pi_{\text{аргон}}^{650}$ осуществляли на приборе SCAN-S2, ускоряющее напряжение 20 кВ, фокусное расстояние 11 мм. Съемку проводили в режиме вторичных электронов. Для исследования образцы наносили на алюминиевый держатель путем приклеивания. Перед съемкой осуществляли ионное напыление алюминиевого держателя золотом или сплавом золота с палладием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

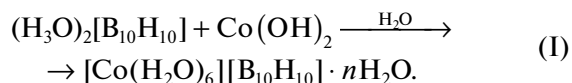
Получение комплексов $[\text{CoL}_x][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$

К комплексным соединениям металлов с легко уходящими лигандами можно отнести ряд соединений общей формулы $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, где $\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$, CH_3CN , DMF , DMSO . Такие соединения образуются в реакционных растворах в отсутствие конкурентоспособных органических лигандов. Наличие последних, как правило, приводит к замещению растворителей-лигандов в комплексах, причем данный процесс наблюдается даже для твердофазных реакций [17, 22].

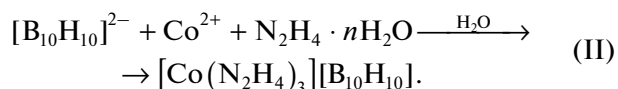
В настоящем исследовании для получения бинарных боридов из координационных соединений кобальта(II) с легко уходящими лигандами

нами были синтезированы и изучены комплексы состава $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

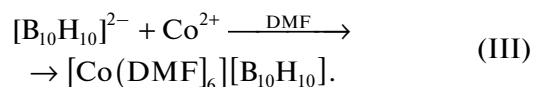
Гексааквакомплекс кобальта(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (I) был получен при нейтрализации 20%-ного водного раствора $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ гидроксидом кобальта(II):



Координационное соединение $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (II) образуется при взаимодействии $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ с 65%-ным раствором гидразин гидрата:



Комплекс $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (III) известного строения получали взаимодействием CoCl_2 с $(\text{Et}_3\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в растворе DMF по методике, описанной ранее [17]:



Данные физико-химических методов анализа соединения Π (элементный анализ, ИК-спектр, РФА) совпали с результатами, описанными в [17].

Полученные соединения-прекурсоры I и II были идентифицированы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА, записаны и изучены термограммы прекурсоров на воздухе и в инертной атмосфере в диапазоне температур 25–800°C, проведены магнетохимические исследования исходных комплексов и продуктов отжига, изучена морфология конечных продуктов.

Согласно данным ИК-спектров комплексов I и II, координационная сфера атома металла сформирована бидентатно-координированными молекулами гидразина (II) либо молекулами воды (I). В спектре I присутствует интенсивная широкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ молекул воды в интервале 3600–3100 cm^{-1} и полоса деформационных колебаний $\delta(\text{HOH})$, расщепленная на два максимума при 1648 и 1597 cm^{-1} , что указывает на наличие в соединении ассоциированных и координированных молекул H_2O . В спектре II полосы валентных колебаний связей N–H аминогрупп лежат в области ниже 3300 cm^{-1} , что характерно для бидентатно-циклической координации молекул гидразина. Наличие в спектре II полосы средней интенсивности валентных колебаний $\nu(\text{NN})$ около 960 cm^{-1} , отсутствующей в спектре некоординированной или мостиковой молекулы гидразина, также свидетельствует в пользу высказанного предположения.

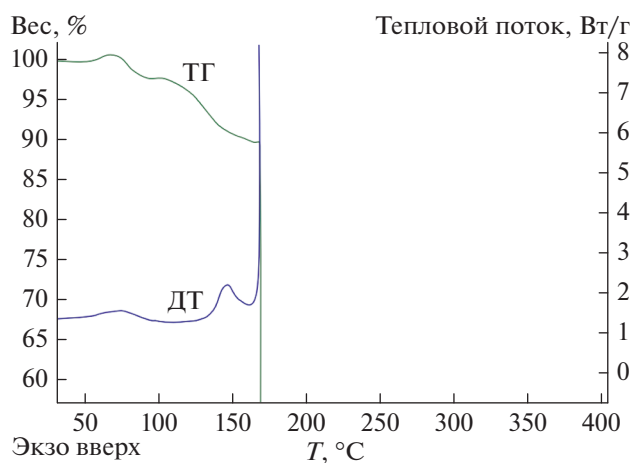


Рис. 1. Термограмма комплекса $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (I).

В комплексах I–III анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ находится во внешней сфере, однако заметно влияние координированных молекул лиганда L на его состояние, поскольку в спектрах наблюдается одна уширенная полоса валентных колебаний $\nu(\text{BH})$ в интервале $2480\text{--}2450\text{ см}^{-1}$.

Для проведения дальнейших исследований образец I высушивали при 110°C в течение 1 ч. Анализ ИК-спектра полученного образца обнаружил заметные изменения в области валентных колебаний как молекул воды, так и аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. В частности, наблюдается уменьшение интенсивности полосы $\nu(\text{OH})$; в спектре можно выделить две полосы колебаний $\nu(\text{OH})$ в интервале $3600\text{--}3300$ и около 3209 см^{-1} , соответствующие колебаниям ассоциированных и координированных молекул воды. Указанные изменения в спектре соответствуют частичному удалению ассоциированной воды при 110°C с сохранением *κ*-декаборатного аниона. Следует отметить, что частичное удаление воды из прогретого образца изменяет состояние аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ — в спектре появляется интенсивная полоса валентных колебаний связей бор–водород с четкими максимумами $\nu(\text{BH})_{\text{ап}}$ при 2525 см^{-1} и $\nu(\text{BH})_{\text{экв}}$ при 2463 см^{-1} , что свидетельствует о перераспределении межмолекулярных контактов между молекулами воды без участия *κ*-декаборатного аниона.

Термические свойства синтезированных соединений

Характер термического разложения соединения I близок к таковому для соединения III [17]. Следует отметить, что сохранение и постепенное удаление молекул воды при термолизе I вплоть до 400°C при отжиге образца, вероятно, будет препятствовать образованию боридной фазы в чи-

стом виде; в ходе отжига образца в инертной атмосфере следует ожидать формирование бинарных борид-оксидных фаз, близких по составу изученной ранее и образующейся при отжиге в инертной атмосфере комплекса III.

Термическое разложение комплекса II на воздухе происходит следующим образом. При 120°C на термограмме наблюдается небольшая потеря массы образца, сопровождаемая эндотермическим эффектом и соответствующая удалению ассоциированных молекул воды. Нагревание образца выше 160°C приводит к неконтролируемому выбросу образца в газовую фазу (рис. 1).

На основании данных термогравиметрического анализа образцов I и II с целью получения низкотемпературных бинарных боридов с возможным содержанием в них оксидной или нитридной фазы были определены условия отжига комплексов-прекурсоров I и II. Отжиг образцов проводили в лабораторной трубчатой электропечи при 650 ($\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$) и 900°C ($\text{II}_{\text{аргон}}^{900}$) соответственно в атмосфере аргона. В дальнейшем отожженные образцы были исследованы методами ИК-спектроскопии и РФА. Отжиг соединения III проводили по методике, описанной в [17], с получением образца $\text{III}_{\text{аргон}}^{650}$.

Отжиг I при 650°C , $\tau = 30$ мин, аргон

Продукт термолиза $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ представляет собой оксид-боридную фазу; можно отметить ее структурирование. В спектре $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ в интервале $1000\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ уширенная интенсивная полоса, характерная для боратов и боридов металлов, расщеплена на три максимума: 1282 ($\nu(\text{BO})$) и 1157 , 1097 см^{-1} ($\nu(\text{BV})$). По данным РФА, образец $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ является рентгеноаморфным. Следует отметить, что, согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 2) и РФА, образец $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ идентичен образцу $\text{III}_{\text{аргон}}^{650}$, содержащему оксид-боридную фазу и полученному из прекурсора $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ [17].

Отжиг II при 900°C , $\tau = 30$ мин, аргон

Согласно данным ИК-спектроскопии и РФА, отжиг образца в указанных условиях приводит к конверсии комплекса II в бинарную фазу. ИК-спектр образца $\text{II}_{\text{аргон}}^{900}$ существенно отличается от спектра исходного комплекса II. В спектре $\text{II}_{\text{аргон}}^{900}$ присутствует интенсивная уширенная полоса с двумя максимумами при 1086 и 1032 см^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям $\nu(\text{BN})$, что соответствует образованию в указанных условиях борид-нитридной фазы. Полоса

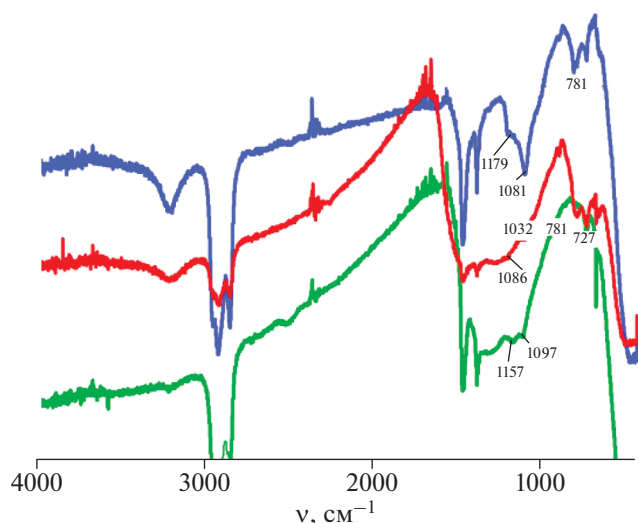


Рис. 2. ИК-спектры HfB_2 (синий) и продуктов термолиза $\text{II}_{\text{аргон}}^{900}$ (красный) и $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ (зеленый).

при 781 см^{-1} относится к колебаниям $\nu(\text{CoB})$, аналогично полосе в том же интервале, которая наблюдается в спектре борида гафния. Кроме того, в спектре присутствует широкая интенсивная полоса при $1500\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$, которую следует отнести к колебаниям $\nu(\text{BO})$. Наличие данной полосы свидетельствует о частичном гидролизе образующегося в результате отжига нитрида бора на воздухе. Аналогичные полосы в указанном интервале проявляются в спектрах борида гафния и композиций, содержащих борид кобальта(II) [17] (рис. 2).

В пользу формирования бинарной борид-нитридной фазы свидетельствуют данные РФА. На рис. 3 приведена дифрактограмма твердого продукта, полученного при отжиге комплексного соединения II в атмосфере аргона. По данным РФА, твердый продукт пиролиза представляет собой слабоокристаллизованную трехфазную смесь. На дифрактограмме присутствуют рефлексы нитрида бора BN в двух модификациях — кубической и орторомбической с преобладанием последней, а также твердого раствора борида дикообальта Co_2B (тетрагональная модификация). Фаза Co_2B окристаллизована слабо, что может быть вызвано, во-первых, малой диффузионной подвижностью самих компонентов, а во-вторых, присутствием в смеси других веществ (BN), пространственно затрудняющих консолидацию кристаллитов.

Ранее в качестве координационных соединений с легко уходящими лигандами нами были рассмотрены комплексы кобальта(II) состава $[\text{Co}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{DMF}$ (III), DMSO (IV)), которые образуются при взаимодействии солей

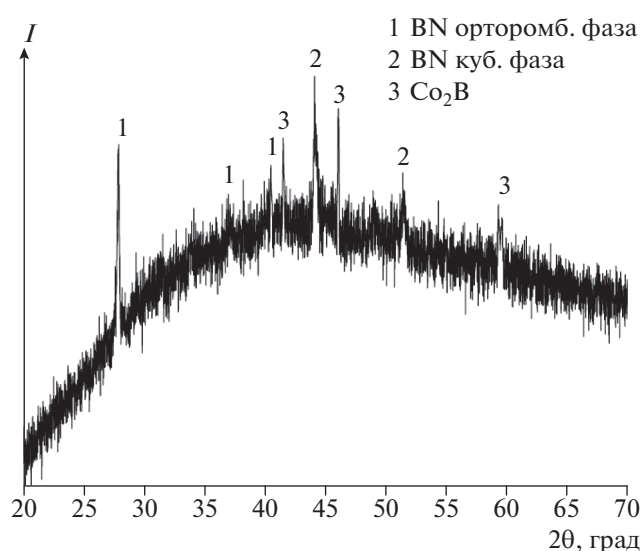
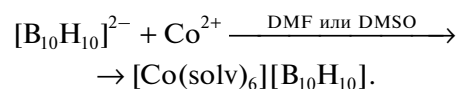


Рис. 3. Рентгенограмма продукта $\text{II}_{\text{аргон}}^{900}$.

клозо-декаборатного аниона и CoCl_2 в DMF или DMSO [17]:



На основании результатов термического анализа с целью изучения процесса формирования бинарных боридов в [17] были выбраны условия отжига комплексов III и IV. Отжиг образцов проводили на воздухе при 600°C , в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) при 100 и 600°C и в токе аргона (ос. ч.) при 50, 150, 300 и 650°C . На основании анализа ИК-спектров продуктов термолиза образцов III и IV определено [17], что образование фазы борида кобальта наблюдается только для соединения III.

В продолжение этих исследований для полученного ранее продукта термолиза $\text{III}_{\text{аргон}}^{650}$, представляющего собой структурированную оксид-боридную фазу, а также для синтезированного в настоящей работе продукта термолиза $\text{II}_{\text{аргон}}^{900}$, представляющего собой структурированную нитрид-боридную фазу, выполнены магнетохимические исследования в сравнении с исходными комплексами II и III.

Магнетохимическое исследование комплексов-прекурсоров II, III и продуктов их термолиза

Температурные зависимости магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента комплексов II и III представлены на рис. 4. Значение эффективного магнитного момента II при температуре 300 К, равное $5.52 \mu_{\text{B}}$, заметно

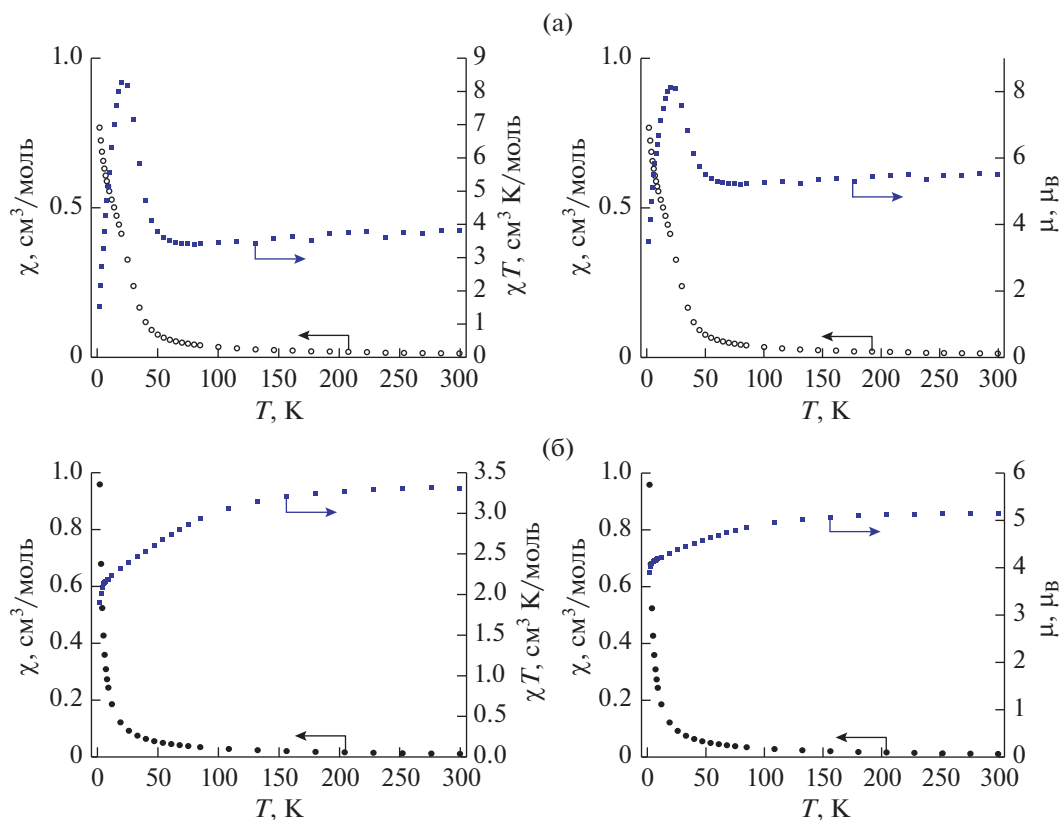


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и χT /магнитного момента образца II (а) и III (б) ($H = 5000$ Э).

превышает теоретическую величину $5.20 \mu_B$, характерную для невзаимодействующих ионов Co^{2+} ($^4F_{9/2}$). При охлаждении до $T \sim 50$ К наблюдается заметный рост эффективного магнитного момента с максимумом $\mu = 8.1 \mu_B$ при $T = 20$ К. При дальнейшем понижении температуры происходит снижение магнитного момента до значения $\mu = 3.5 \mu_B$ при 2 К. Такое понижение может быть связано с влиянием эффекта Зеемана (насыщения) и/или наличия антиферромагнитных межмолекулярных взаимодействий. Завышение значения μ при 300 К наряду с видом зависимости $\mu(T)$ (рост значения эффективного магнитного момента при $T < 50$ К) может быть связано с большим значением расщепления в нулевом поле D . Расщепление в нулевом поле при отрицательных значениях параметра $D < 0$ может приводить к наличию в комплексах кобальта свойств молекулярных магнетиков, обусловленных медленной релаксацией намагниченности молекулы.

С целью проверки возможного наличия медленной магнитной релаксации в комплексе II для него были проведены измерения динамической магнитной восприимчивости (АС-susceptibility). Для понижения вероятности квантового туннелирования измерения проводили в постоянных

магнитных полях 2500 и 5000 Э. Результаты проведенных измерений приведены на рис. 5 и 6. Как видно из рисунков, абсолютные значения величины мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' во всех проводимых экспериментах более чем на порядок меньше таковых для действительной компоненты χ' . Эти данные свидетельствуют о факте отсутствия медленной магнитной релаксации в исследуемом комплексе, который может быть связан с наличием релаксационных механизмов, ускоряющих релаксацию, или с положительным значением параметра D .

Измерение магнитных свойств комплекса III выявило существенное отличие его магнитного поведения от комплекса II. Так, магнитный момент соединения III при $T = 300$ К равен $5.14 \mu_B$, что существенно меньше аналогичного значения для II и, соответственно, ближе к теоретическому значению для невзаимодействующих ионов Co^{2+} . Вид зависимости $\mu(T)$ носит монотонный характер и до $T = 100$ К значения μ остаются практически неизменными ($\mu = 4.95 \mu_B$ при $T = 108$ К). При снижении температуры < 100 К наблюдается заметное уменьшение величины магнитного момента с более резким спадом при 4 К и минималь-

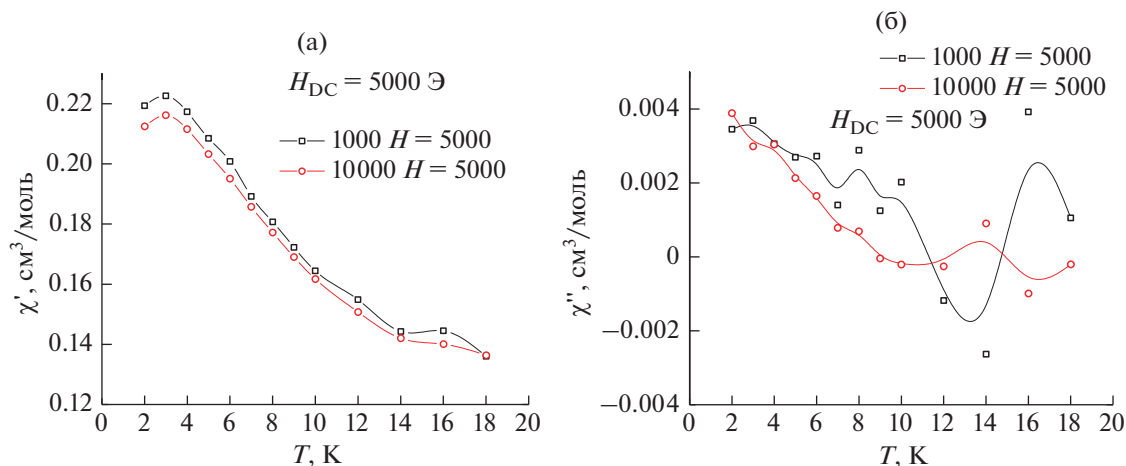


Рис. 5. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компоненты динамической магнитной восприимчивости образца II во внешнем магнитном поле $H = 5000$ Э (частота $\nu = 1000$ Гц (черный) и 10000 Гц (красный)).

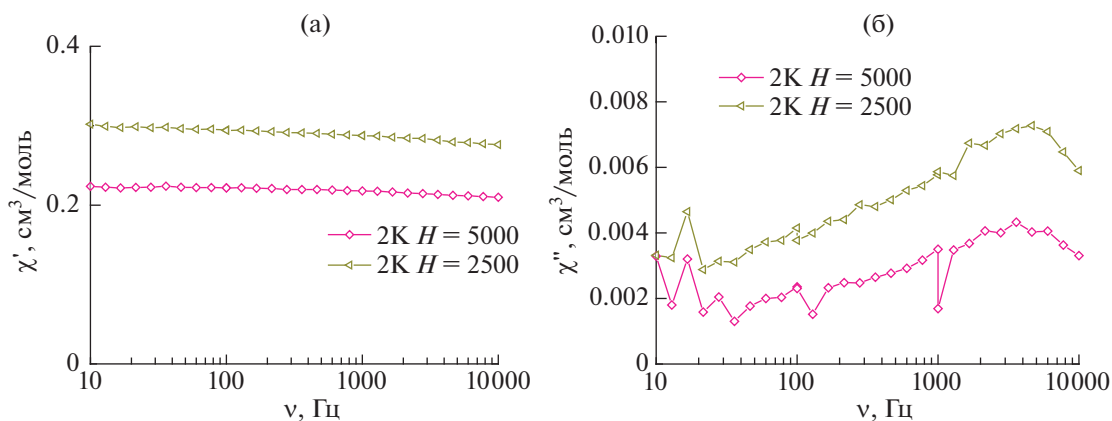


Рис. 6. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) компоненты динамической магнитной восприимчивости образца II во внешних магнитных полях $H = 2500$ и 5000 Э ($T = 2$ К).

ным значением $3.90\mu_B$ при $T = 2$ К. Результаты измерений полевой зависимости намагниченности III при 2 К приведены на рис. 7. Видно, что экспериментальные данные хорошо описываются функцией Бриллюэна с $g = 2.56 \pm 0.01$ и $J = 5.69 \pm 0.10$.

Как известно, внешнее магнитное поле может сдвигать или сглаживать магнитные переходы. Поэтому с целью нивелирования влияния магнитного поля измерения зависимостей намагниченности от температуры $M(T)$ продуктов термолитиза $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ и $\Pi_{\text{аргон}}^{650}$ проводили в слабом магнитном поле напряженностью 100 Э (рис. 8 и 9 соответственно). Из графиков зависимости $M(T)$ видно отсутствие каких-либо магнитных переходов в интервале температур $2-300$ К для обоих соединений.

Для соединения $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ удельная намагниченность остается практически постоянной во всем температурном диапазоне и лишь немного возрастает от 2.38 Гс $\text{см}^3/\text{г}$ при 300 К до 2.53 Гс $\text{см}^3/\text{г}$ при 2 К. Такое поведение зависимости $M(T)$ указывает на тот факт, что вещество находится в ферромагнитном состоянии в данном интервале температур. При этом фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние наблюдается при $T > 300$ К. Факт ферромагнитного состояния $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ подтверждается результатами измерений полевой зависимости намагниченности при 300 К (рис. 10). Из рис. 10 видно, что намагниченность образца $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ достигает насыщения при $H \sim 10$ кЭ, наблюдается гистерезис намагниченности с величиной коэрцитивной силы $H_c = 110$ Э.

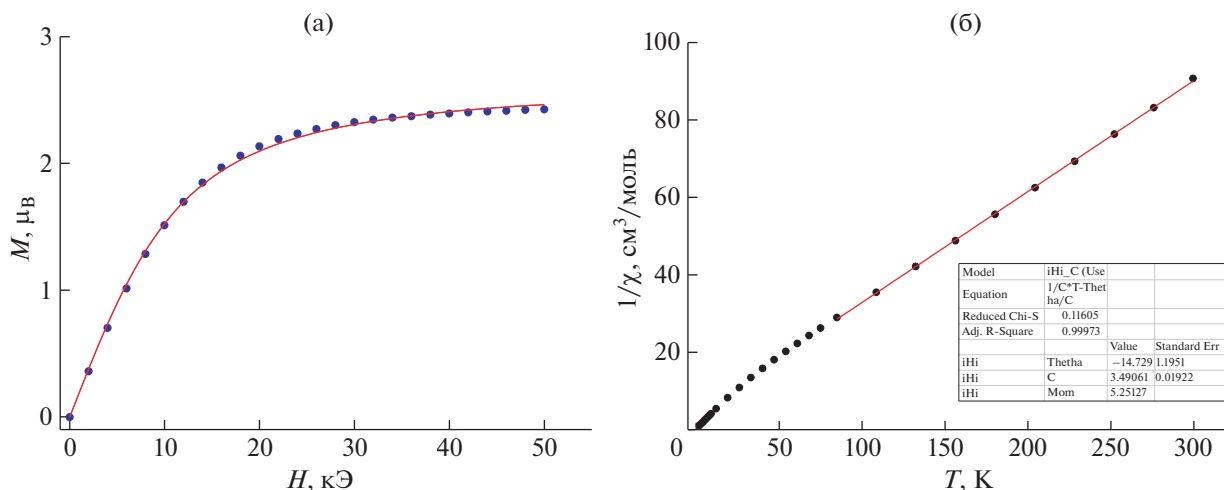


Рис. 7. Полевая зависимость намагниченности ΠI ($T = 2$ К; линия — аппроксимация функцией Бриллюэна) (а) и температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости ΠI ($H = 5000$ Э) (б).

В то же время измерения магнитных свойств соединения $\Pi I_{\text{аргон}}^{650}$ показало отсутствие магнитных фазовых переходов в интервале 2–300 К. Абсолютные величины намагниченности образца в интервале $T = 20$ –300 К, равные ~ 0.006 Гс см³/г, по сравнению с ~ 2.45 Гс см³/г для $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ свидетельствуют о нахождении ионов кобальта в диамагнитном и/или частично низкоспиновом состоянии. Этот факт подтверждает рост удельной намагниченности образца $\Pi I_{\text{аргон}}^{650}$ при температурах ниже ~ 20 К, обусловленный наличием небольшого количества ($< 1\%$) парамагнитной примеси в образце (предположительно — высокоспиновый Co^{2+}), температурный ход зависимости $M(T)$ которого подчиняется закону Кюри–Вейса.

Результаты измерения полевой зависимости соединения $\Pi I_{\text{аргон}}^{650}$ представлены на рис. S1 в приложении. Видно, что в поле ~ 0.5 Э происходит насыщение ферромагнитной составляющей образца. При увеличении напряженности поля наблюдаются отрицательные значения тангенса угла наклона касательной $M(H)$. Уменьшение $M(H)$ при повышении H однозначно свидетельствует об относительно большом диамагнитном вкладе в общую намагниченность образца.

Морфология продукта термализа $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$

Согласно результатам СЭМ (рис. 11), образец $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ представлен агрегатами со средним раз-

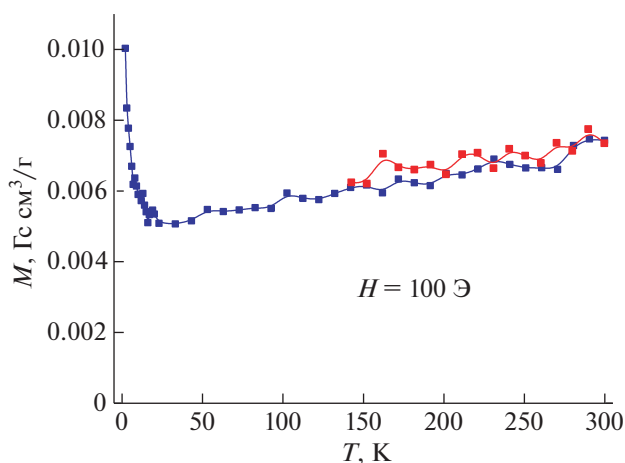


Рис. 8. Температурная зависимость намагниченности ZFC (синий) и FC (красный) образца $\Pi I_{\text{аргон}}^{650}$ ($H = 100$ Э).

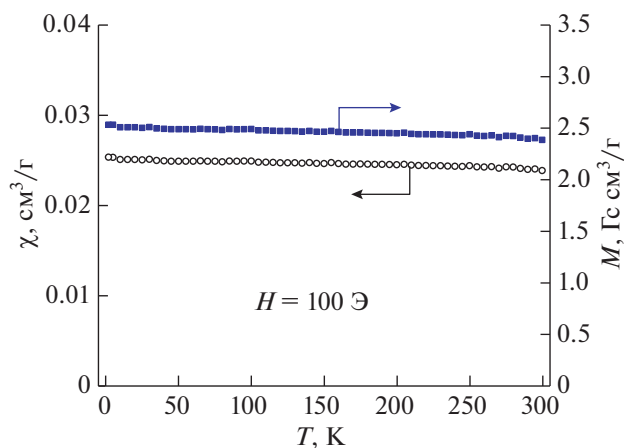


Рис. 9. Температурная зависимость магнитной восприимчивости (белый) и намагниченности (синий) образца $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ ($H = 100$ Э).

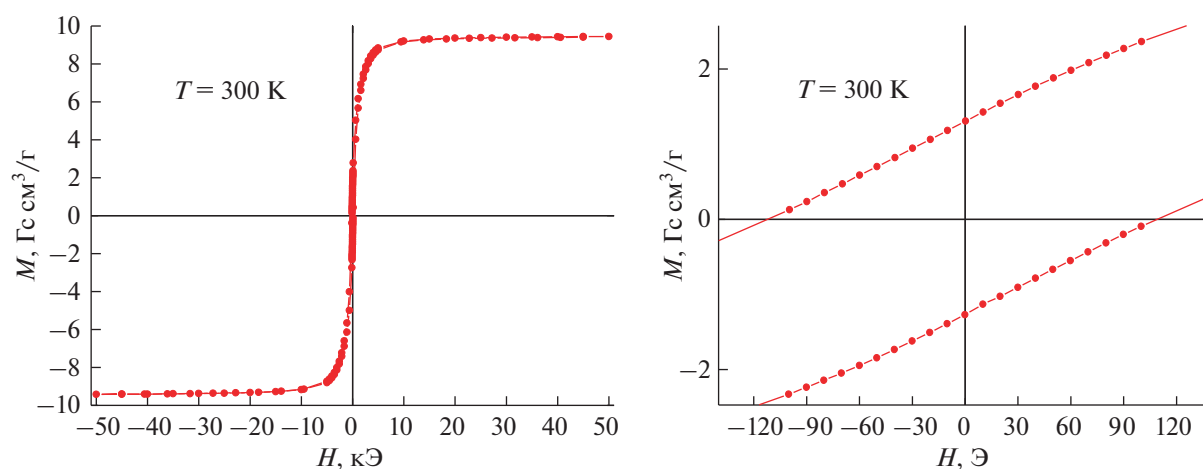


Рис. 10. Полевая зависимость намагниченности образца $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ при 300 К. Слева область малых магнитных полей.

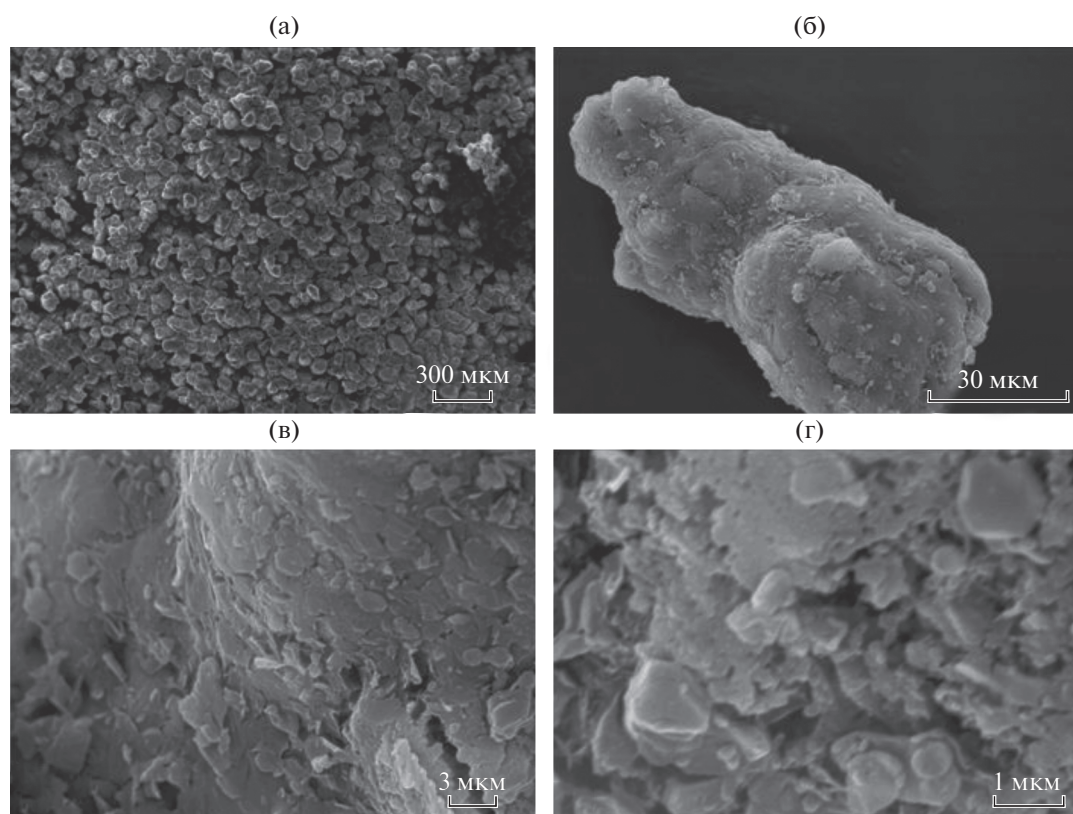


Рис. 11. СЭМ-изображения образца $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$.

мером порядка 80–100 мкм, которые состоят из двух фаз: крупных частиц со средним размером ~ 1 мкм и частиц со средним размером ~ 100 нм. Полученные данные находятся в соответствии с результатами РФА, согласно которым образец представляет собой смесь фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность синтеза бинарных боридов методом термического восстановления комплексов-прекурсоров состава $[\text{CoL}_n][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, где $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, $n = 6$; $\text{L} = \text{N}_2\text{H}_4$ или DMF , $n = 3$. Продукты восстановления представляют собой

структурированную оксид-боридную и нитрид-боридную фазы. Магнетохимическое поведение образцов различно: оксид-боридная фаза характеризуется существенным ферромагнитным вкладом в общую намагниченность образца, нитрид-боридная — диамагнитным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Полевая зависимость намагниченности образца П650аргон при 300 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
2. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry. N.Y.: Wiley-Interscience, 1999.
3. Lepakova O.K., Raskolenko L.G., Maksimov Y.M. // Inorg. Mater. 2000. V. 36. P. 568.
<https://doi.org/10.1007/BF02757955>
4. Kravchenko S.E., Burlakova A.G., Korobov I.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 429.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616040112>
5. Poilov V.Z., Pryamilo E.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 55.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616010198>
6. Kravchenko S.E., Torbov V.I., Shilkin S.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 506.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611040164>
7. Sulyaeva V.S., Shestakov V.A., Rumyantsev Y.M. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. P. 133.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518020152>
8. Kravchenko S.E., Burlakova A.G., Domashnev I.A. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 804.
<https://doi.org/10.1134/S002016851708009X>
9. Audronis M., Kelly P.J., Arnell R.D. et al. // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. P. 1366.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.022>
10. Otani S. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 192. P. 346.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00444-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00444-8)
11. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 4. P. 421. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 393.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040186>
12. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papunov E.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Папинов Е.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 3.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618010187>
13. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1484. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 1465.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618110177>
14. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Kosinova M.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 822. [Косыков В.И., Шестаков В.А., Косинова М.Л. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 777.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618060153>
15. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1345. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1329.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618100170>
16. Matkovich V.I. Boron and Refractory Borides. Berlin—Heidelberg— N.Y.: Springer Verlag, 1977.
17. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Vologzhanina A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P. 1125. [Авдеева В.В., Полякова И.Н., Вологжанина А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1182.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023616090023>
18. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 451. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.07.016>
19. Goeva L.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1050. [Гоева Л.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1015.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618080089>
20. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1673.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
21. Malinina E.A., Korolenko S.E., Goeva L.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1552. [Малинина Е.А., Короленко С.Е., Гоева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1543.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120148>
22. Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C. et al. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 159.