

менением неионогенного поверхностно-активного вещества и изучены их электрофизические свойства. Показано, что полученные пленки характеризуются высокими значениями электрофизических характеристик, в частности величиной магнеторезистивного эффекта $MR \geq 8\%$.

SUMMARY. The possibility of sol-gel synthesis of films of $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ solid solutions using nonionic surfactant has been showed and their electrical properties. It has been shown that the films obtained are characterized by a high values of electrical characteristics, in particular the magnitude of the magnetoresistive effect was $MR \geq 8\%$.

1. Cherepanov V.A., Barkhatova L.Y., Voronin V.I. // J. Solid State Chem. -1997. -**134**. -P. 38—44.
2. Kamata H., Yonemura Y., Mizusaki J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. -1995. -**56**. -P. 943—950.
3. Tokura Y., Uruschibara A., Aarimoto Y. et al. // J. Phys. Chem. Soc. Jpn. -1994. -**63**, № 11. -P. 3931—3935.
4. Локтев В.М., Погорелов Ю.Г. // Физика низких температур. -2000. -**26**, № 3. -С. 171—193.
5. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. -1996. -**166**, № 8. -С. 833—858.
6. Masashige Shinkai Akira Ito // Adv. Biochem Engin/Biotechnol. -2004. -**91**. -P. 191—220.
7. Grigorenko A.N., Geim A.K., Gleeson H.F. et al. // Nature. -2005. -**438**. -P. 335
8. Khodzitsky M.K., Kalmykova T.V., Tarapov S.I. et al. // Appl. Phys. Lett. -2009. -**95**. -P. 082903.
9. Nan Ce-Wen, Bichurin M.I., Dong S. et al. // J. Appl. Phys. -2008. -**103**. -P. 031101—031136.

10. Солопан С.О., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л., Білоус А.Г. // Укр. хим. журн. -2006. -**70**, № 1. -С. 28—31.
11. Ye J.W., Kim Y.B., Millis A.J. et al. // Phys. Rev. Lett. -1999. -**83**. -P. 3737—3740.
12. Губкин М.К., Перекалина Т.М. // Письма в ЖЭТФ. -1994. -**10**. -С. 727—730.
13. Haghiri-Gosnet A-M., Renard J-P. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2003. -**36**, № 8. -P. R127—R150.
14. Mitchell J.F., Argurion D.N., Potter C.D. et al. // Phys. Rev. B. -1996. -**54**, № 9. -P. 6172—6183.
15. Annika Pohl. PhD thes. ... cand. tech. sciences. -Uppsala, Sweden, 2004.
16. Солопан С.А., Белоус А.Г., В'юнов О.І., Коваленко Л.Л. // Журн. неорган. химии. -2008. -**53**, № 2. -С. 197—203.
17. Brinker C.J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / Ed. C.J. Brinker, G.W. Scherer. -San Diego, California: Academ. Press, A Division of Harcourt Brace & Company, 1990.
18. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Под ред. К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. -М.: Бином, 2007.
19. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
20. Tharwat F. Tadros Applied Surfactants Principles and Applications. -New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
21. Chen Ch.-C., de Lozanne A. // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**, № 26. -P. 3950—3952.
22. Gross R., Alff L., Buchner B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. -2000. -**211**, № 1—3. -P. 150—159.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.12.2009

УДК 532.783 : 541.48

И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия и определен концентрационно-температурный интервал существования жидких кристаллов и стекол, а также исследованы электронные спектры поглощения жидкокристаллических расплавов и стекол в бинарной системе $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$.

ВВЕДЕНИЕ. Алканоаты металлов являются представителями ионных металлозогенов, которые обладают ценными оптическими, нелинейно-оптическими и электрофизическими свойствами [1]. Анизотропные алканоатные стекла, пред-

ставляющие собой замороженную жидкокристаллическую фазу, имеют особый интерес для создания современных оптических материалов, сред для генерации/модулирования лазерного излучения и голографической записи информации [2].

© И.И. Токменко, Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, 2010

Проблему создания низкоплавкой стеклующейся мезоморфной металл-алканоатной композиции можно решать, создавая многокомпонентные системы, а также синтезируя низкоплавкие стеклообразующие мезогенные алканоаты металлов. Известно, что среди алканоатов металлов наиболее низкими температурами плавления и способностью к переохлаждению и стеклованию обладают алканоаты некоторых двухвалентных металлов, таких как свинец, кадмий, а также переходных $3d$ -металлов [3, 4]. Исследования особенностей строения и свойств этих соединений в разных агрегатных средах (расплав, мезофаза, стекло) представляют несомненный интерес для развития наук о стеклах и жидких кристаллах, а также для материалловедения.

Ион Co^{2+} использовался ранее рядом авторов в качестве зонда-допанта для определения структуры солевых расплавов и/или стекол в таких системах, как бораты [5–7], карбоксилаты [8, 9, 13, 14], сульфаты [10], нитраты [8] и хлориды [11]. В этих работах по спектрам поглощения иона Co^{2+} были получены данные о координационном состоянии ионов кобальта в стеклах и расплавах с разными кислотно-основными свойствами. Было показано, что преобладание октаэдрической или тетраэдрической формы координации Co^{2+} зависит как от температуры, так и от природы лигандов в окружении ионов кобальта [5, 6]. Например, в кислой среде, такой как натрий-боратное стекло с низким содержанием ионов натрия, ионы Co^{2+} координированы октаэдрически и стекло окрашено в розовый цвет, а в стекле с высоким содержанием ионов натрия и выраженными основными свойствами ионы Co^{2+} координированы преимущественно тетраэдрически, что приводит к сильной окраске стекла [7, 12].

Известны исследования оптических свойств в системе $\text{Li}_2\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ [15]. В жидкокристаллических расплавах этой системы ионы $\text{Co}(\text{II})$ существуют преимущественно в двух координационных формах — октаэдрической и тетраэдрической, причем добавление каприлата лития к каприлату кобальта приводит к увеличению степени ионности расплава и значительному росту количества “свободных” лигандов, что благоприятствует образованию в расплаве тетраэдрических комплексов ионов $\text{Co}(\text{II})$ и обеспечивает рост оптической плотности расплавов и стекол.

В настоящей работе изучены концентрационно-температурные интервалы существования жи-

дких кристаллов и стекол в бинарной системе каприлата кобальта с каприлатом цинка. Кроме того, исследованы электронные спектры поглощения катиона $\text{Co}(\text{II})$ в мезофазах и стеклах этой бинарной системы в зависимости от температуры и концентрации компонентов для получения информации о взаимном расположении ионов в каприлатных мезофазах и стеклах и о координации ионов $\text{Co}(\text{II})$ в поле каприлатных лигандов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Каприлаты металлов $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{M}$ получали метатезисом при добавлении насыщенных водных растворов нитрата двухвалентного металла к раствору каприлата калия в метаноле (Fluka, puriss grade). Полученный каприлат кобальта неоднократно промывали горячей водой. Каприлат цинка несколько раз перекристаллизовывали из горячего толуола. Соли сушили в вакуумном нагревательном шкафу при 50°C в течение суток. Данные ИК-спектров синтезированных солей свидетельствовали об отсутствии в них воды, карбоновой кислоты и нитратных солей. Взвешенные в нужном мольном соотношении компоненты тщательно механически перемешивали и сплавляли в атмосфере аргона для предотвращения возможного разложения образцов. Все образцы плавятся при температурах ниже 140°C . Хранение образцов проводили в атмосфере аргона, чтобы не произошло гидратации.

Температуры фазовых равновесий в бинарных системах изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА. Использовали дериватограф Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой, стандартное вещество Al_2O_3 . Скорость нагрева во всех экспериментах $2,5$ град/мин.

Поляризационный микроскоп Ампливал с нагревательным столиком применяли для идентификации возможной мезофазы, а также для оценки температур фазовых равновесий кристалл—мезофаза ($T_{\text{пл}}$) и мезофаза—изотропная жидкость ($T_{\text{пр}}$).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 в диапазоне 400 – 800 нм. Для исследований, которые проводились на стеклах, использовали кварцевые кюветы с толщиной 10 мкм. Для возможности изучения поведения образцов в разных агрегатных средах (расплав, мезофаза, стекло) в спектрофотометр была вмонтирована печка с температурным диапазоном 70 – 180°C .

Каприлат кобальта $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co}$ плавится

при 95 °С в мезофазу, представляющую собой двулучепреломляющую жидкость с плохо выраженной микроскопической текстурой, видимо, из-за сильной тенденции к гомеотропной ориентации жидкокристаллических доменов, которая просветляется при 164 °С, что согласуется с литературными данными [16]. При охлаждении мезофаза стеклется. Изотропный расплав обнаруживает признаки разложения вблизи 200 °С. Каприлат цинка $(C_7H_{15}COO)_2Zn$ не образует жидкокристаллическую фазу. Он плавится при 140 °С с переходом в вязкую изотропную жидкость, что согласуется с литературными данными [17].

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма изученной бинарной системы $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co + (100-x)(C_7H_{15}COO)_2Zn\}$. Как видно, в системе образуется граничный жидкокристаллический раствор, идентифицированный как смектик А, по эвтектической реакции между каприлатом кобальта и каприлатом цинка, существующей в концентрационном диапазоне $50 < x \leq 100$ % мол. Эвтектическая точка наблюдается при 90 °С, $x=90$ % мол. Кривая температур просветления мезофазы пересекает кривую плавкости при 118 °С, $x=53$ % мол. В этой инвариантной точке (метатектической) твердая фаза сосуществует с двумя жидкими — изотропной и мезоморфной. При охлаждении в системе образуются изотропные стекла в

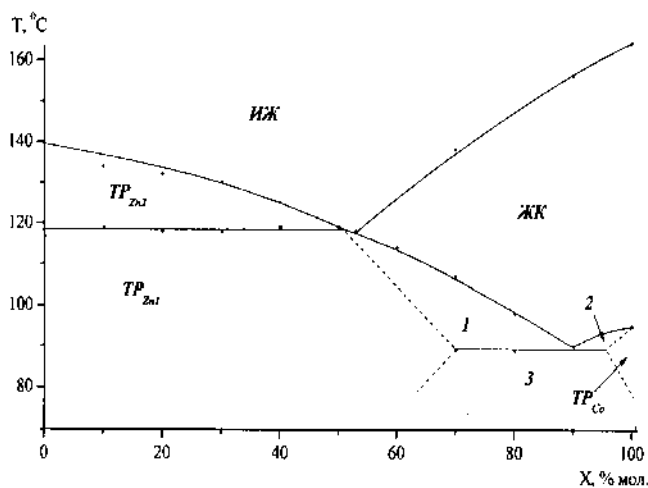


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co + (100-x)(C_7H_{15}COO)_2Zn\}$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора. 1 — ЖК+ TP_{Zn1} ; 2 — ЖК+ TP_{Co} ; 3 — $TP_{Zn1}+TP_{Co}$ — двухфазные области, где TP_{Zn} , TP_{Co} — твердая фаза каприлата цинка и кобальта соответственно.

диапазоне $20 < x \leq 100$.

Для установления координационного состояния ионов $Co(II)$, находящихся в окружении каприлатных лигандов в жидкокристаллических расплавах и стеклах бинарной системы каприлатов кобальта и цинка, изучены электронные спектры поглощения.

Для образцов бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом цинка $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co + (100-x)(C_7H_{15}COO)_2Zn\}$ наблюдается изменение окраски получаемых стекол от скорости охлаждения. Так, при быстром охлаждении расплава (≈ 20 °С/мин) получается стекло, окрашенное в розовый цвет, а при медленном охлаждении (≈ 2 °С/мин) образуются стекла фиолетового цвета. Причем в случае стекол с фиолетовой окраской с увеличением концентрации каприлата цинка и, соответственно, с уменьшением концентрации каприлата кобальта интенсивность цвета возрастает. В случае же стекол, полученных при быстром охлаждении, розовая окраска становится более интенсивной с увеличением содержания каприлата кобальта. Причем для стекол, окрашенных в розовый цвет, наблюдается изменение цвета со временем, через 4 сут они становятся фиолетовыми.

Для всех образцов наблюдалось изменение окраски образцов с изменением температуры. При температурах выше 120 °С цвет полученной мезофазы или изотропной жидкости (в зависимости от состава) всегда синий. Однако при охлаждении до комнатной температуры образцы обнаруживали систематическое изменение окраски (от синей к розовой или фиолетовой). Во всех случаях изменения цвета, вызванные содержанием Co^{2+} в матрицах, были обратимыми. Окраска изменяется как при нагревании (переходе из стеклообразного состояния в мезофазу или изотропную жидкость), так и при охлаждении (переходе из изотропной жидкости или мезофазы в стекло).

Спектр электронного поглощения ионов $Co(II)$ в каприлате кобальта представляет собой широкую полосу в области 480—630 нм с максимумом при 562.7 нм и характеризуется наличием выраженного плеча при 535.7 нм [15]. Изменение температуры практически не меняет форму и положение полосы поглощения. Как известно [18], в указанном диапазоне длин волн находится полоса поглощения с мультиплетной структурой, соответствующая переходу ${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$ в октаэдрическом или псевдооктаэдрическом комплексе $Co(II)$, а также наблюдаются полосы для $d-d$ -переходов и

в тетраэдрически, и в додекаэдрически координированном ионе Co(II) . В жидкокристаллическом расплаве или стекле с высокой концентрацией ионов кобальта можно предположить сосуществование нескольких координационных форм ионов Co(II) , что и приводит к широкой полосе поглощения с неразрешенной структурой. Однако, поскольку расплав каприлата кобальта характеризуется невысокой степенью ионности и, соответственно, низкой активностью алканонатных лигандов, то преобладающей формой координации ионов Co(II) должна быть октаэдрическая [19], хотя присутствие других координационных форм не исключено [15].

В присутствии в каприлатной системе катионов цинка электронный спектр поглощения ионов Co(II) обнаруживает заметную зависимость от температуры в отличие от данных, полученных для индивидуального каприлата кобальта. Для бинарной системы (при медленном охлаждении) положения максимумов поглощения при повышении температуры (от 70 до 170 °С) слабо сдвигаются в длинноволновую область ($\approx 2\text{--}3\text{ нм}$). В образцах бинарной системы при быстром охлаждении вообще не наблюдается сдвига максимума поглощения при изменении температуры.

На рис. 2 приведены электронные спектры поглощения ионов Co(II) для образцов системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$ эквимолярного состава, снятые в режиме охлаждения жидкокристаллического или изотропного расплава, которые переохлаждаются с образованием устойчивых изотропных стекол. Для образцов бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом цинка при медленном охлаждении образцов ($\approx 2\text{ }^\circ\text{C/мин}$) (рис. 2, а) с ростом температуры происходит снижение интенсивности поглощения. Уменьшение интенсивностей полос поглощения с увеличением температуры ($\Delta D/\Delta T < 0$) может быть вызвано следующими причинами: существование в расплаве координационных частиц переходных металлов нецентросимметричного строения, термическое разбавление расплава (понижение плотности расплава и, как следствие, уменьшение концентрации хромофора), термическое и окислительно-восстановительное изменение концентрации хромофора [18]. В нашем случае наблюдаемый характер зависимости ($\Delta D/\Delta T < 0$) является в основном следствием нецентросимметричности окружения кобальта и свидетельствует о том, что в каприлатных расплавах данных образцов преобладают тетраэдрические комплексы ионов

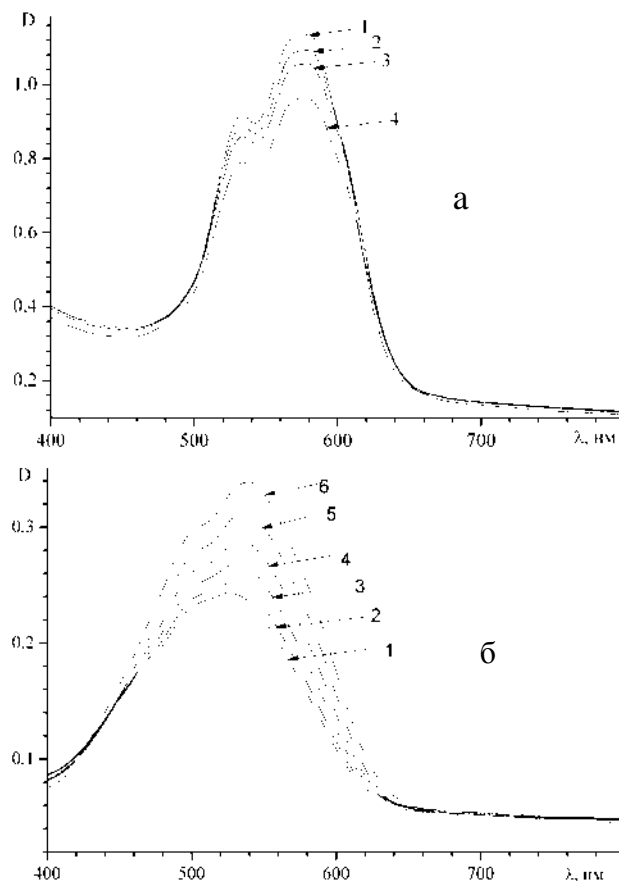


Рис. 2. Электронные спектры поглощения ионов Co(II) в расплавах системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$ эквимолярных составов при разных температурах и скоростях охлаждения: а — при медленном охлаждении: 1 – 70, 2 – 110, 3 – 150, 4 – 170 °С; б — при быстром охлаждении: 1 – 70, 2 – 90, 3 – 110, 4 – 130, 5 – 150, 6 – 170 °С.

Co(II) . Для образцов, полученных при быстром охлаждении ($20\text{ }^\circ\text{C/мин}$) (рис. 2, б), при повышении температуры наблюдается рост интенсивности поглощения ($\Delta D/\Delta T > 0$), что присуще центросимметричным октаэдрическим комплексам и свидетельствует о том, что в этом концентрационном интервале преобладают октаэдрические комплексы.

Частоты максимумов полос поглощения спектров смесей каприлата кобальта с каприлатом цинка приведены в таблице. Можно заметить, что при увеличении концентрации каприлата цинка для образцов, полученных медленным охлаждением, сначала наблюдается сдвиг очень широкого пика в более коротковолновую область, а при концентрации каприлата цинка 40 % мол. и боль-

Максимумы поглощения иона Со(II) в мезоморфных стеклах бинарной системы $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co+(100-x)(C_7H_{15}COO)_2Zn\}$

| $(C_7H_{15}COO)_2Co$, % мол. | Максимумы поглощения, нм | |
|----------------------------------|--------------------------|----------------------|
| | Быстрое охлаждение | Медленное охлаждение |
| 100 | 562.7; 535.7 | 562.7; 535.7 |
| 90 | 557.3; 534.4 | 556.5 |
| 80 | 540.9; 494.2 | 550.7 |
| 70 | 532.9; 494.5 | 548.3 |
| 60 | 531.5; 494.2 | 572.2; 533.2 |
| 50 | 538.9 | 572.7; 532.6 |
| 40 | 539.2 | 573.8; 532.2 |
| 30 | 540.3 | 574.3; 531.6 |

ше происходит выделение коротковолнового плеча на основной полосе поглощения при 550—565 нм в отдельную полосу с максимумом поглощения при 530—535 нм за счет сдвига первой в более длинноволновую область, а второй — в коротковолновую область. Во всех остальных образцах при уменьшении концентрации каприлата кобальта происходит сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область (приблизительно на 25—30 нм).

На рис. 3 приведены концентрационные за-

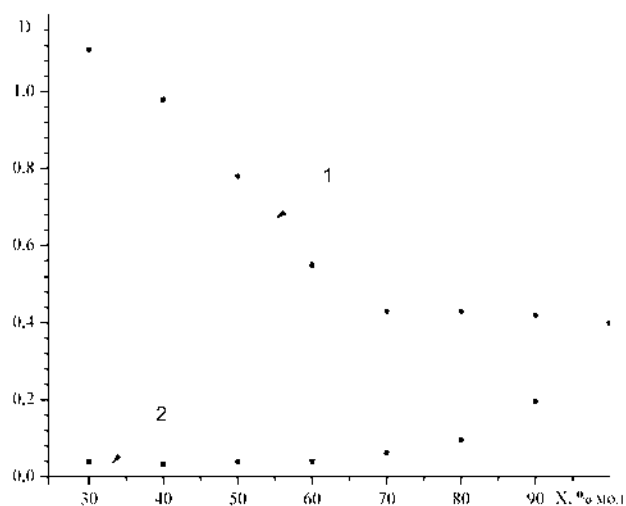


Рис. 3. Концентрационные зависимости оптических плотностей стекол, полученных переохлаждением расплавов в системе $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co+(100-x)(C_7H_{15}COO)_2Zn\}$: 1 — медленное, 2 — быстрое охлаждение.

висимости оптических плотностей стекол, полученных переохлаждением расплавов в системе $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co+(100-x)(C_7H_{15}COO)_2Zn\}$ при комнатной температуре с толщиной стекла 10 мкм, с использованием разных скоростей охлаждения. Как видно из рисунка (кривая 1), в стеклах, полученных при медленном охлаждении, несмотря на уменьшение концентрации хромофора (ионов Со(II)), наблюдается рост оптической плотности, что свидетельствует об увеличении концентрации тетраэдрически координированных ионов Со(II) с ростом концентрации каприлата цинка, поскольку тетраэдрические комплексы Со(II) характеризуются существенно более высокими значениями коэффициента экстинкции, чем октаэдрические. Причем значительное увеличение оптической плотности наблюдается при концентрации каприлата цинка в системе выше 30 % мол. В стеклах, полученных при быстром охлаждении, наблюдается уменьшение оптической плотности при снижении концентрации хромофора, что свидетельствует о том, что в данных образцах ионы кобальта находятся преимущественно в октаэдрическом окружении.

Следовательно, в бинарной системе каприлата кобальта с каприлатом цинка $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co+(100-x)(C_7H_{15}COO)_2Zn\}$ в зависимости от скорости охлаждения создается и октаэдрическое, и тетраэдрическое окружение вокруг ионов Со(II), но, поскольку октаэдрическое состояние ионов кобальта в стеклах на основе каприлата цинка стабильно только на протяжении 4 сут, а потом оно переходит в тетраэдрическое, можно сделать вывод, что для этой системы более термодинамически устойчивым координационным состоянием ионов Со(II) является тетраэдрическое.

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу і поляризаційної мікроскопії досліджено фазові рівноваги і визначено концентраційно-температурний інтервал існування рідких кристалів і стекол, а також вивчено електронні спектри поглинання рідкокристалічних розплавів і стекол у бинарній системі $Zn,Co||C_7H_{15}COO$.

SUMMARY. Phase equilibria in the binary system of $Zn,Co||C_7H_{15}COO$ have been investigated by differential thermal analysis and polythermal polarization microscopy. The temperature and concentration ranges of ionic crystal and glass formation in binary system have been established. Absorption spectra of Co(II) ions are investigated in the liquid crystalline melts and glasses in this binary system.

1. *Mirnyaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Ed. R.D. Rogers et al. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 439.
2. *Klimusheva G.V., Bugaychuk S.A., Garbovskiy Yu.A. et al.* // Optics Lett. -2006. -**31**. -P. 235.
3. *Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I., Cheda J.A.R.* // Liquid Crystals. -1995. -**18**. - P. 431.
4. *Мирная Т.А., Судавацова Л.С., Яремчук Г.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 9. -С. 1557.
5. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // Phys. Chem. Glasses. -1975. -**16**. -P. 119.
6. *Ancora B., Magini M., Sedda A.F.* // J. Chem. Phys. -1988. -**88**. -P. 2015.
7. *Paul A., Douglas R.W.* // Phys. Chem. Glasses. -1968. -**9**. -P. 21.
8. *Duffy J.A., Glasser F.P., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. A. -1968. -P. 551.
9. *Ingram M.D., Lewis G.G., Duffy J.A.* // J. Phys. Chem. -1972. -**76**. -P. 1035.
10. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. A. -1969. -P. 2398.
11. *Wong J., Angell C.A.* // Glass: Structure by Spectroscopy. -New York: Marcel Dekker, 1976. -P. 281.
12. *Schreiber H.D., Medlin M.W.* // Ceram. Trans. -1995. -**61**. -P. 151.
13. *Wilk N.R., Schreiber H.D.* // J. Non-Cryst. Sol. -1997. -**217**. -P. 189.
14. *Wilk N.R., Schreiber H.D.* // Ibid. -1998. -**239**. -P. 192.
15. *Мирная Т.А., Токменко И.И., Яремчук Г.Г., Пономаренко А.А.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 7. -С. 40.
16. *Corkey R.W.* PhD Thesis. -Australian National University, 1998.
17. *Richard A. Taylor, Henry A. Ellis* // Spectrochim. Acta A. -2007. -**68**. -P. 99.
18. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
19. *Maroni V.A., Maciejewski M.L.* // Proc. of the Forth Int. Simp. on Molten Salts. -US: Electrochem. Soc. -1983. -**84/2**. -P. 359.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 01.12.2009

УДК 544.723.54:544.6

Л.А. Белякова, Ю.С. Дзязько

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Представлены результаты исследования методом импедансной спектроскопии электропроводящих свойств систем, включающих нанопористые кремнеземы со средним диаметром пор 37—40 нм и раствор 1,1-зарядного электролита (соляную кислоту). Установлена зависимость электропроводности функциональных кремнеземных материалов от химического состава и структуры их поверхностного слоя. Увеличение электропроводности аминопропилкремнеземов с ростом поверхностной концентрации аминопропильных групп, а также резкое ее уменьшение после химической иммобилизации β -циклодекстрина является доказательством того, что электропроводящие свойства кремнеземной матрицы обусловлены присутствием аминопропильных групп в поверхностном слое и их доступностью для ионов раствора.

ВВЕДЕНИЕ. На основе циклодекстринов (ЦД) могут быть созданы наноразмерные системы разного уровня иерархии — от простых комплексов типа хозяин—гость до нанотрубок, представляющих собой связанные между собой десятки молекул циклоолигосахаридов [1—5]. Системы, содержащие ЦД, могут быть использованы при создании сорбентов, катализаторов, люминесцентных и фосфоресцентных материалов, чувствительных элементов сенсоров, а также для капсулирования биологически активных и лекарственных соеди-

нений [3—7]. Одним из перспективных методов получения циклодекстринсодержащих материалов является химическая иммобилизация циклоолигосахаридов и их функциональных производных на поверхности неорганических носителей, например кремнеземных [8—10]. Химическое закрепление незамещенных ЦД на поверхности функциональных кремнеземов представляет интерес как с точки зрения расширения синтетических возможностей получения гидролитически устойчивых материалов, так и в плане удобства ра-

© Л.А. Белякова, Ю.С. Дзязько, 2010