

УДК 532.783 : 541.48

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

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ИЗОВАЛЕРАТОВ 3d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Методами дифференциального термического анализа, политермической поляризационной микроскопии, инфракрасной, электронной спектроскопии и рентгенофазового анализа изучено термическое поведение, строение и оптические свойства изовалератов переходных металлов  $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2\text{M}$ , где  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ . Установлено, что изовалераты переходных металлов являются потенциально мезогенными соединениями и могут быть перспективными при создании жидкокристаллических композиций и мезоморфных стекол.

Алканоаты металлов являются представителями ионных металломезогенов, которые обладают ценными оптическими, нелинейно-оптическими и электрофизическими свойствами [1]. Особый интерес могут представлять мезоморфные алканоаты переходных металлов, образующие жидкие кристаллы и мезоморфные стекла, поглощающие свет в видимом диапазоне длин волн [2]. Однако на сегодня в литературе отсутствуют данные о систематическом исследовании термических и оптических свойств гомологических серий алканоатов переходных металлов, имеется лишь информация о мезоморфном поведении деканоатов переходных металлов [3].

В настоящей работе впервые синтезированы и изучены изовалераты марганца, кобальта, никеля и меди как возможные компоненты жидкокристаллических композиций и мезоморфных стекол. Проведено исследование термического поведения и оптических свойств синтезированных солей, а также их характеристика методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Изовалерат меди получали методом метатезиса при добавлении насыщенного водного раствора сульфата меди к насыщенному водному раствору изовалерата натрия. Изовалераты кобальта, никеля и марганца оказались хорошо растворимыми в воде, поэтому эти соли были получены при добавлении насыщенного водного раствора сульфата металла к насыщенному водному раствору изовалерата бария, с дальнейшим отфильтровыванием сульфата бария и упариванием маточного раствора. Соли перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакуумном нагревательном шкафу при  $85^\circ\text{C}$  в течение 6 ч.

Полученные изовалераты металлов не растворимы в ацетоне, толуоле, бензоле, гексане, изопропиловом спирте, диметилформамиде даже при

длительном нагревании и растворимы в метаноле при нагревании. Изовалерат кобальта окрашен в фиолетовый цвет, изовалерат никеля — в светло-зеленый, изовалерат марганца — в светло-розовый цвет, а изовалерат меди имеет зеленовато-голубую окраску.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 в кварцевых кюветах ( $l = 10$  мм), при концентрации вещества 0.1 моль/л, в качестве растворителя использовали метанол. Полученные спектры поглощения изовалератов 3d-металлов в метаноле оказались подобными таковым для ацетатных солей в уксусной кислоте [4]. Из этого следует, что ионы никеля находятся в октаэдрическом окружении с максимумами полос поглощения при 399.5, 672.0 и 911.3 нм, для ионов кобальта реализуется, в основном, октаэдрическое (520.24 нм) окружение, а для меди характерно квадратно-плоскостное окружение (690.25 нм). Электронные спектры поглощения изовалерата марганца в метаноле оказались неинформативными.

Термическое фазовое поведение синтезированных солей изучали методами политермической поляризационной микроскопии и дифференциального термического анализа. Использовали поляризационный микроскоп Ампливал с нагревательным столиком для идентификации возможной мезофазы, а также дериватограф Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой (стандартное вещество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , скорость нагревания  $2.5$  град/мин) для оценки температур фазовых равновесий.

Установлено, что изовалераты меди, кобальта, никеля и марганца не плавятся с образованием жидких кристаллов, а подвергаются разложению до перехода в расплав: изовалерат кобальта — при 185, изовалерат никеля — при 193, изова-

лерат марганца — при 189 °С. Изовалерат меди обнаруживает твердофазный переход при температуре 111 °С и разлагается при 228 °С.

ИК-спектры полученных солей записывали на спектрометре Specord M-80 в интервале частот 400—4000 см<sup>-1</sup> с использованием методики запресовки веществ в таблетки с КВг. В табл. 1 приведены значения частот симметричных и асимметричных валентных колебаний карбоксильной группы  $\nu_c(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{ac}(\text{COO}^-)$ , а также частоты веерных  $\omega(\text{CH}_2)$ , деформационных  $\delta(\text{CH}_3)$  и  $\delta(\text{COO}^-)$  и маятниковых  $r(\text{CH}_2)$  колебаний для изученных солей. Как видно из таблицы, для этих колебаний наблюдается небольшой сдвиг частот в зависимости от природы катиона металла.

Согласно данным [5, 6], характер взаимодействия между катионами переходных металлов и карбоксильной группой алканоат-аниона можно оценить по величине расщепления карбоксильных полос  $\Delta\nu$ , где  $\Delta\nu = \nu_{ac}(\text{COO}^-) - \nu_c(\text{COO}^-)$ . Так, для алканоатов металлов с преимущественно ионным

характером катион-анионного взаимодействия  $\Delta\nu \approx 150 \text{ см}^{-1}$ . Если алканоат-анион выступает как бидентатный хелатный лиганд, то значение  $\Delta\nu$  становится значительно меньше, чем  $150 \text{ см}^{-1}$  (70—100 см<sup>-1</sup>). О монодентатности алканоат-аниона свидетельствует значение  $\Delta\nu > 150 \text{ см}^{-1}$ .

Исходя из данных табл. 1, можно сказать, что только в структуре изовалерата меди ( $\Delta\nu = 175 \text{ см}^{-1}$ ) алканоат-анион выступает по отношению к катиону меди как монодентатный лиганд. Во всех остальных случаях можно говорить о преимущественно ионном характере катион-анионных взаимодействий ( $\Delta\nu \approx 150 \text{ см}^{-1}$ ), причем следует отметить, что полоса поглощения  $\nu_{ac}(\text{COO}^-)$  для изовалератов никеля, кобальта и марганца расщеплена на несколько компонент, что отражает неэквивалентность положений изовалерат-аниона в кристаллических решетках этих солей [7, 8], в связи с чем получены несколько значений разности частот  $\Delta\nu$ .

С целью идентификации синтезированных солей в работе проведено исследование рентге-

Т а б л и ц а 1

Значения частот характеристических полос поглощения в ИК-спектрах изовалератов переходных металлов

Соединение	Частота, см <sup>-1</sup>								
	$\nu_{ac}$ (COO <sup>-</sup> )	$\nu_c$ (COO <sup>-</sup> )	$\nu_{ac}$ (CH <sub>2</sub> )	$\nu_c$ (CH <sub>2</sub> )	$\Delta\nu$ (COO <sup>-</sup> )	$\omega$ (CH <sub>2</sub> )	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	$\delta$ (COO <sup>-</sup> )	$r$ (CH <sub>2</sub> )
Cu((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub>	1585	1410	2940 2960	2870	175	1210	1380	665	745 720
						1260			
						1305			
						1320			
						1340			
Co((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub>	1560 1550	1412	2940 2960	2870	148 138	1200	1380	665	720
						1210			
						1255			
						1305			
						1320			
Ni((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub>	1550 1567	1409	2940 2960	2870	141 158	1215	1380	665	725
						1255			
						1305			
						1320			
						1340			
Mn((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub>	1550 1560 1570	1408	2940 2960	2870	142 152 162	1215	1380	655	710
						1255			
						1305			
						1320			
						1340			

Т а б л и ц а 2

Значения межплоскостных расстояний ( $d_{\text{расч.}}$ ) и относительных интенсивностей ( $I/I_0$ ) для изовалератов переходных металлов

$2\Theta$	$I$	$I/I_0$	$d_{\text{расч.}}$ Å
$\text{Cu}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$			
6.95	7302.71	100.00	12.72
8.46	3128.93	42.85	10.46
8.68	3396.35	46.51	10.19
9.84	1941.78	26.59	8.99
10.07	2936.49	40.21	8.79
12.37	1137.02	15.57	7.16
12.61	1556.90	21.32	7.02
14.69	867.10	11.87	6.03
17.22	1251.98	17.14	5.15
18.60	1749.34	23.95	4.77
18.83	1941.78	26.59	4.71
20.22	1326.96	18.17	4.39
22.29	792.12	10.85	3.99
23.67	792.12	10.85	3.76
25.75	677.15	9.27	3.46
$\text{Co}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$			
6.85	—	—	12.90
$\text{Mn}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$			
6.61	—	—	13.38

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и расчетные значения межплоскостных расстояний ( $d$ ) для изовалератов 3d-переходных металлов

Образец	$d$ , Å	
	метод РФА	расчет
$\text{Cu}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$	12.72	13.93
$\text{Co}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$	12.90	13.97
$\text{Mn}((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2$	13.38	14.13

нограмм поликристаллических порошков изовалератов металлов (Cu, Co, Ni, Mn) при комнатной температуре. Анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М с применением  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Изовалерат никеля оказался рентгеноаморфным. Расчеты значения межплоскостных расстояний и относительные интенсивности линий диф-

рактограмм исследованных образцов приведены в табл. 2. Только для изовалерата меди наличие большого количества рефлексов свидетельствует о высокой степени кристалличности соединения.

Параметр  $d$  межплоскостного слоя соответствует расстоянию между двумя слоями ионов металла. То, что все алкильные цепи находятся в транс-конформации, установлено хорошим соответствием между экспериментальными данными и расчетными средними максимальными значениями параметра  $d$ . Среднее максимальное значение параметра  $d$  было рассчитано для алкильных цепей алканоат-анионов в транс-конформации, которые перпендикулярны плоскости ионов металла, по формуле [9]:

$$d = 2d_{\text{c-h}} + 2(n-1)d_{\text{c-c}}\sin 55^\circ\text{C} + 2d_{\text{c-o}} + 2r_{\text{Me}}$$

где  $n$  — количество атомов углерода в неразветвленной цепи алканоат-аниона;  $d_{\text{c-h}} = 1.09$  Å,  $d_{\text{c-c}} = 1.54$  Å,  $d_{\text{c-o}} = 1.36$  Å;  $r_{\text{Me}}$  — радиус катиона металла.

Как видно из табл. 3, полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными, что свидетельствует о слоистости катион-анионной упаковки в структуре кристаллической фазы изовалератов переходных металлов.

Проведенные исследования кристаллов изовалератов марганца, кобальта, никеля и меди показали наличие слоистой катион-анионной структуры с преимущественно ионным характером катион-анионных взаимодействий, а также плоско-квадратным или октаэдрическим типом координации катионов металлов изовалератными лигандами, что свидетельствует о мезогенности [1] изученных соединений, то есть их способности образовывать мезофазу при собственном плавлении, либо растворении в мезофазах других алканоатов металлов без ее разрушения. Таким образом, изовалераты двухвалентных переходных 3d-металлов могут быть использованы в качестве хромофоров при получении многокомпонентных жидкокристаллических композиций.

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу, політермічної поляризаційної мікроскопії, інфрачервоної, електронної спектроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено термічну поведінку, будову і оптичні властивості изовалератів перехідних металів  $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO})_2\text{M}$  (де M = Mn, Co, Ni, Cu). Встановлено, що изовалерати перехідних металів є потенційно мезогенними сполуками і можуть бути перспективними при створенні рідкокристалічних композицій і мезоморфних стекел.

SUMMARY. By means of differential thermal analysis, polithermal polarization microscopy, infrared and electron spectroscopy, roentgen phase analysis methods thermal behavior, structure and optical properties of transition metals isovalerates  $(\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COO})_2\text{M}$  (where M = Mn, Co, Ni, Cu) have been researched. It has been ascertained that transition metal isovalerates are potentially mesogen compounds and can be perspective for developing liquid crystal compositions and mesomorphic glasses.

1. Mirnaya T.A., Volkov S.V. // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science. Ser. II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. R.D. Rogers et al. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 439—456.
2. Klimusheva G., Bugaychuk S., Garbovskiy Yu. et al. // Optics Letters. -2006. -31. -P. 235—237.

3. Мирная Т.А., Судовцова Л.С., Яремчук Г.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 9. -С. 1557—1561.
4. Duffy J.A., Ingram M. D. // J. Chem. Soc. A. -1969. -№ 16. -P. 2398—2402.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
6. Вдовина Л.М., Коблова О.Е., Кохно Т.А. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол. -1977. -20, № 1. -С. 11—15.
7. Groombridge C.J., Harris R.K., Packer K.J. et al. // J. Solid State Chem. -1985. -59. -P. 306—316.
8. Мирная Т.А., Полищук А.П., Молочаева В.И., Толочко А.С. // Кристаллография. -1991. -36, № 2. -С. 377—383.
9. Marques E.F., Burrows H.D., da Graca Miguel M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. -1998. -94. -P. 1729—1735.

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

Поступила 14.05.2008

УДК 548.736.64

С.О. Солопан, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус

## СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ТА $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$

Одержано багатошарові композиційні структури на основі плівок феромагнітного матеріалу  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ , нанесених на сегнетоелектричні підкладки  $\text{Ba}_{0,996}\text{Y}_{0,004}\text{TiO}_3$ . Показано вплив різних методів нанесення плівок на їх електрофізичні властивості. Проведено структурні та електрофізичні дослідження одержаних двошарових структур та показано можливість керування магніторезистивними властивостями феромагнітної плівки за рахунок властивостей підкладки.

Останнім часом увагу дослідників привертають сегнетомагнітні матеріали (матеріали, в яких сегнетоелектричні та магнітні властивості проявляються одночасно: електричним полем можна керувати магнітними властивостями, а магнітним полем можна керувати електричними властивостями) [1—3]. Великий інтерес до цього класу матеріалів викликаний можливістю їх широкого практичного застосування в різних галузях науки та техніки [4, 5].

Відомо, що взаємодія сегнетоелектричної та феромагнітної фаз у композиційних сегнетомагнітних структурах може відбуватися кількома шляхами: за рахунок лінійного магнітоелектричного ефекту (індукована магнітним полем електрична поляризація та індукована електричним полем на-

магніченість); ефекту взаємного магнітоелектричного контролю (переключення спонтанної поляризації магнітним полем та спонтанної намагніченості електричним полем) та ефекту магнітоємкості (зміна діелектричної сталої під дією магнітного поля) [6]. Представляє інтерес створення та дослідження нових можливостей взаємодії між сегнетоелектричною та феромагнітною фазами в багатошарових композиційних (плівкових) системах.

Тому метою даної роботи було створення композиційних структур на основі феромагнітних плівок  $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ , нанесених на сегнетоелектричні підкладки легovanого титанату барію з ефектом позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) ( $\text{Ba}_{1-y}\text{Y}_y\text{TiO}_3$ ), та дослідження їх кри-

© С.О. Солопан, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус, 2009