

- // Тези доп. XVII Укр. конф. з неорганічної хімії. -Львів, 2008. -С. 83.
9. Сейфуллина И., Баталова Т., Бельский В.К. и др. // Координац. химия. -1990. -16, № 6. -С. 773—779.
 10. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Илюхин А.Б. и др. // Журн. неорган. химии. -1998. -43, № 10. -С. 1628—1631.
 11. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al. // J. Luminescence. -1997. -75. -P. 149—169.
 12. Melhuish W.H. // J. Phys. Chem. -1960. -64. -P. 762—764.
 13. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. - 2007. -52, № 10. -С. 1621—1628.
 14. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2007. -52, № 12. -С. 2023—2029.
 15. Jun Z., Tai-Shui H., You-Qing H. // Chin. J. Struct. Chem. -1995. -14, № 3. -P. 191—197.
 16. Wang J., Liu X.Zh., Zhang Zh.H. et al. // Журн. структур. химии. -2007. -49, № 1. -С. 81—89.
 17. Wang J., Liu X.Zh., Zhang Zh.H. et al. // Координац. химия. -2006. -32, № 8. -С. 615—624.
 18. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Вербецкая Т.Г. // Там же. -2005. -31, № 8. -С. 953—960.
 19. Кузьмин В.Е., Берестецкая Е.Л. // Журн. структур. химии. -1983. -24, № 5. -С. 131—132.
 20. Rogachev A., Kuzmina N., Nemukhin A. // J. Alloys Compds. -2004. -374. -P. 335—338.
 21. Рогачев А.Ю., Немухин А.В., Гарновский А.А. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -50, № 7. -С. 1123—1131.
 22. Баталова Т.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Одесса, 1991.
 23. Choppin G.R., Fellows R.L. // J. Coord. Chem. -1973. -3. -P. 209—215.
 24. Katagiri S., Tsukahara Y., Hasegawa Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. -2007. -80, № 8. -P. 1492—1503.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 23.12.2008

УДК 532.783 : 541.48

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

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ Li₂Co—C₇H₁₅COO

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 Li₂Co—C₇H₁₅COO.

Соли алкановых кислот, как известно, являются представителями нетрадиционного класса жидких кристаллов – ионных металлomezогенов, которые перспективны как новые жидкокристаллические материалы для записи и преобразования информации благодаря собственной ионной проводимости и высокой сольватирующей способности [1].

Как правило, для практического применения необходимы низкотемпературные композиции либо мезоморфные стекла. Проблему создания низкотемпературной или стеклующейся мезоморфной композиции можно решать, создавая многокомпонентные системы, а также синтезируя низкотемпературные 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 [2, 3].

В настоящей работе изучена фазовая диаграмма бинарной системы каприлата кобальта с каприлатом лития с целью определения концентрационно-температурных интервалов существования жидких кристаллов и стекол, а также электронные спектры поглощения катиона Со (II) в изотропных расплавах, мезофазах и мезоморфных стеклах в бинарных системах для установления координации иона Со (II) в поле каприлатных лигандов.

Каприлат кобальта получали метатезисом при

© Т.А. Мирная, И.И. Токменко, Г.Г. Яремчук, А.А. Пономаренко, 2009

добавлении насыщенного водного раствора нитрата двухвалентного металла к раствору каприлата натрия в метаноле (Fluka, puriss grade), а каприлат лития при взаимодействии карбоната лития с каприловой кислотой в бидистилляте. Каприлат лития несколько раз перекристаллизовывали из горячего метанола. Затем соли сушили в вакуумном нагревательном шкафу при 60 °С в течение 8 ч. ИК-спектры свидетельствовали об отсутствии в синтезированных солях воды и кислоты. Бинарные смеси готовили сплавлением под аргоном предварительно взвешенных компонентов. Образцы после охлаждения рекристаллизовывали в течение нескольких недель или месяцев в зависимости от состава смеси. Хранение и измерения образцов проводили в атмосфере аргона.

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 — Al₂O₃. 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 изотропная жидкость—кристалл ($T_{пл}$) и изотропная жидкость—мезофаза ($T_{пр}$).

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35 между кварцевыми стеклами.

Каприлат лития плавится при 258 °С без образования мезофазы, что хорошо согласуется с литературными данными ($\pm 2^\circ$) [4].

Каприлат кобальта плавится при 67 °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. При охлаждении мезофаза стеклится. Изотропный расплав обнаруживает признаки разложения вблизи 200 °С.

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма изученной бинарной системы $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co + (100-x)(C_7H_{15}COO)Li\}$.

В системе установлено образование двух инконгруэнтно плавящихся соединений вероятного состава: $(C_7H_{15}COO)_2Co \cdot 4C_7H_{15}COOLi$ и $9(C_7H_{15}COO)_2Co \cdot C_7H_{15}COOLi$. Как видно из рис. 1, в си-

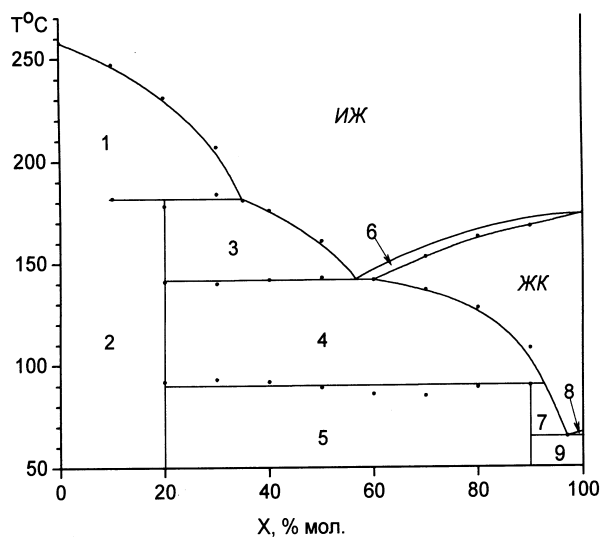


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co + (100-x)C_7H_{15}COOLi\}$. ИЖ, ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллического раствора соответственно. 1 — ИЖ + K_{Li} ; 2 — $K_{Li} + K_{P1}$; 3 — $K_{P1} + ИЖ$; 4 — ЖК + K_{P1} ; 5 — $K_{P1} + K_{P2}$; 6 — ЖК + ИЖ; 7 — ЖК + K_{P2} ; 8 — ЖК + K_{Co} ; 9 — $K_{P2} + K_{Co}$ — двухфазные области, где K_{Li} , K_{Co} — твердая фаза каприлата лития и кобальта, а K_{P1} и K_{P2} — твердая фаза соединений P_1 и P_2 соответственно.

стеме образуется граничный жидкокристаллический раствор, идентифицированный как смектик А, по эвтектической реакции между каприлатом кобальта и инконгруэнтно плавящимся соединением $9(C_7H_{15}COO)_2Co \cdot C_7H_{15}COOLi$ и существует в концентрационном диапазоне $60 \leq x \leq 100$ % мол. Эвтектическая точка наблюдается при 64 °С, $x = 97$ % мол. Кривая температур просветления мезофазы пересекает кривую плавкости при 140 °С, $x = 57$ % мол. В этой инвариантной точке (метатектической) твердая фаза сосуществует с двумя жидкими — изотропной и мезоморфной. Во всем концентрационном диапазоне системы наблюдается переохлаждение и стеклообразование.

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

Ион кобальта (II) имеет электронную конфигурацию $3d^7$ и может находиться, в основном, в тетраэдрической (к.ч. = 4) и октаэдрической (к.ч. = 6) конфигурациях. Октаэдрические комплексы

кобальта окрашены в розовый цвет и имеют основное состояние ${}^4T_{1g}(t_{2g})^5(e_g)^2$. Тетраэдрические комплексы окрашены в синий цвет. При переходе от октаэдрической координации к тетраэдрической порядок уровней обращается и основным состоянием в этом случае будет ${}^4A_2(e)^4(t_2)^3$. В случае бидентатных кислородсодержащих лигандов, таких как алканоат-анионы, если концентрация “свободных” лигандов достаточно высока, а концентрация ионов Co (II) мала (менее 1 % мол.), возможна также додекаэдрическая (к.ч. = 8) координация [5—8]. Особенностью данного исследования является то, что изучены системы с очень высокой концентрацией ионов Co (II): от 100 до 10 % мол., где имеет место жесткая конкуренция между катионами металлов за обладание каприлатными лигандами.

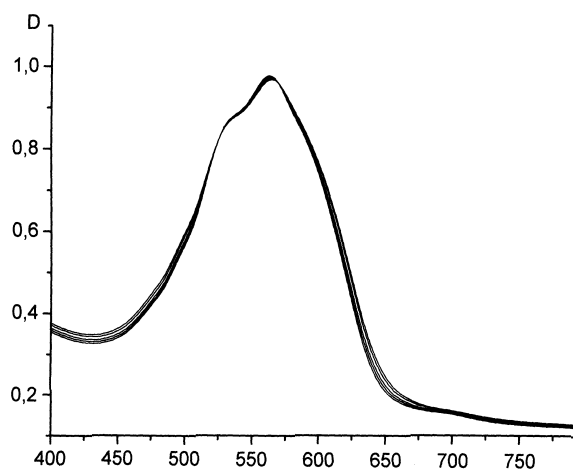


Рис. 2. Электронный спектр поглощения ионов Co^{2+} в жидкокристаллическом расплаве $Co(C_7H_{15}COO)_2$ при температурах от 70 до 170 °С.

На рис. 2 представлен электронный спектр поглощения расплавленного каприлата кобальта (II) при разных температурах — от 70 до 170 °С, то есть в области существования жидких кристаллов. Спектр электронного поглощения ионов Co (II) представляет собой широкую полосу в области 480—630 нм с максимумом при 562.7 нм и характеризуется наличием выраженного плеча при 535.7 нм. Изменение температуры практически не меняет форму и положение полосы поглощения.

Как известно [5], в указанном диапазоне длин волн находится полоса поглощения с мультиплетной структурой, соответствующая переходу ${}^4T_{1g}$

(P)— ${}^4T_{1g}$ 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 алканоатных лигандов, то преобладающей формой координации ионов Co (II) должна быть октаэдрическая [8], хотя присутствие других координационных форм не исключено. Тот факт, что не наблюдается заметной зависимости интенсивности полосы поглощения от температуры, позволяет предположить, согласно [5], что электронные переходы в октаэдрическом комплексе разрешены для точечной группы C_{2v} .

При добавлении каприлата лития в жидкокристаллический расплав каприлата кобальта наблюдаются изменения электронного спектра поглощения ионов Co (II). На рис. 3 приведены электронные спектры поглощения ионов Co (II) в образцах системы $\{x(C_7H_{15}COO)_2Co + (100-x) \cdot (C_7H_{15}COO)Li\}$ при $x = 70, 50$ и 30 % мол., снятые в режиме охлаждения жидкокристаллического или изотропного расплавов, которые переходят с образованием устойчивых мезоморфных стекол.

Частоты максимумов полос поглощения спектров смесей каприлата лития и кобальта (II) приведены в таблице. Можно заметить, что при увеличении концентрации каприлата лития происхо-

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

x , % мол.	λ , нм	x , % мол.	λ , нм
100	562.70; 535.70	50	568.82; 520.76
90	563.60; 537.54	40	570.46; 515.42
80	565.26; 539.45	30	571.28; 515.41
70	568.10; 540.72	20	569.84; 514.91
60	568.59; 532.06	10	568.86; 514.52

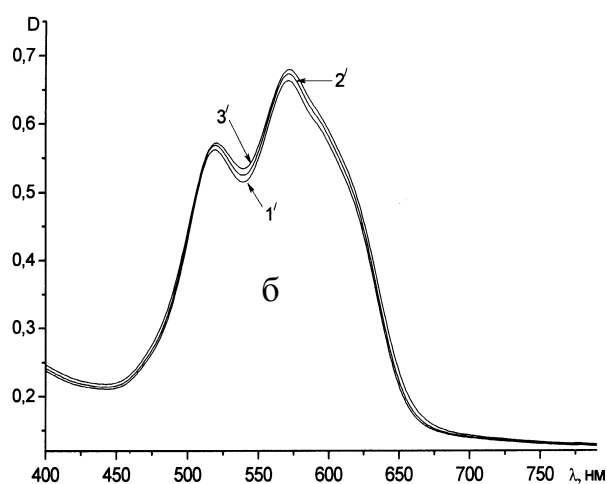
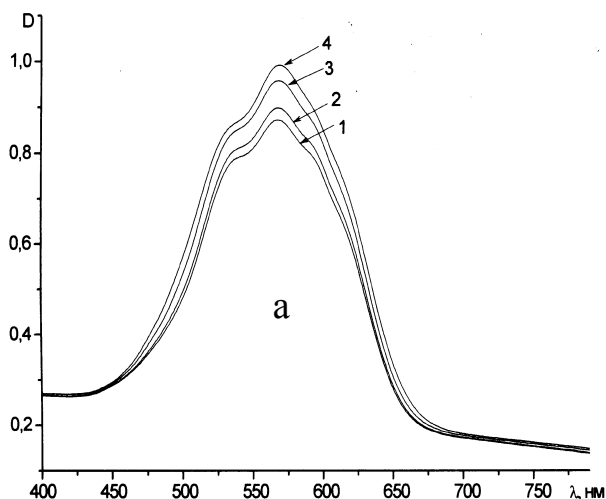
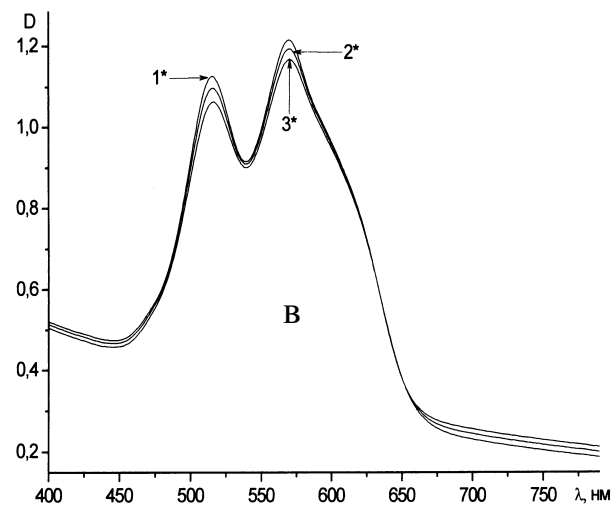


Рис. 3. Электронные спектры поглощения ионов Co (II) в расплавах системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})\text{Li}\}$, где $x = 70$ % мол. при толщине кюветы 30 мкм (а); $x = 50$ % мол. при толщине кюветы 20 мкм (б); $x = 30$ % мол. при толщине кюветы 30 мкм (в).

дит выделение коротковолнового плеча на основной полосе поглощения при 560—570 нм в отдельную полосу с максимумом поглощения при 510—540 нм за счет сдвига первой в более длинноволновую область, а второй — в коротковолновую область (рис. 3). В присутствии в каприлатной системе катионов лития электронный спектр поглощения ионов Co (II) обнаруживает заметную зависимость от температуры в отличие от данных, полученных для индивидуального каприлата кобальта. Положения максимумов поглощения при повышении температуры слабо сдвигаются в длинноволновую область. В концентрационном интервале $50 < x < 100$ % мол. при повышении температуры наблюдается рост интенсивности поглощения, что присуще центросимметричным октаэдрическим комплексам и свидетельствует о том, что в этом концентрационном интервале преобладают октаэдрические комплексы. В интервале $0 < x < 50$ % мол. с ростом температуры происходит уменьшение интенсивности поглощения. Уменьшение интенсивностей полос поглощения с ростом 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 окислите-



льно-восстановительное изменение концентрации хромофора [9]. 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 с большой концентрацией катионов лития преобладают тетраэдрические комплексы ионов Co (II). Следует отметить, что в бинарной каприлатной системе эквимолярного состава отсутствует заметная зависимость интенсивности полос поглощения от температуры, что отражает факт возможного взаимовлияния тетраэдрических и октаэдрических комплексов ионов Co (II), сосуществующих в системе в одинаковых количествах.

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость оптической плотности мезоморфных стекол, полученных переохлаждением расплавов в

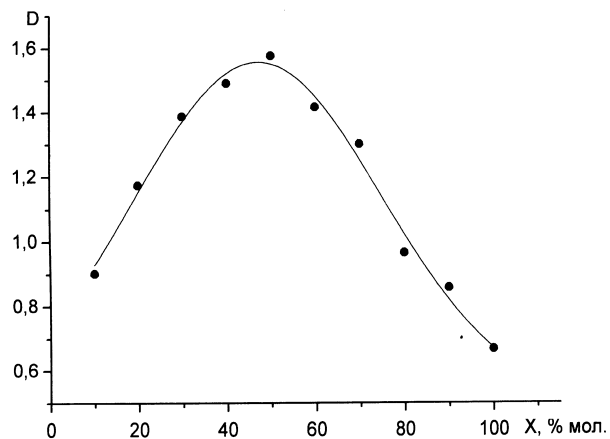


Рис. 4. Зависимость интенсивности оптического поглощения ионов Co (II) от концентрации каприлата кобальта в мезоморфных стеклах бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x) \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOLi}\}$ при толщине образца 40 мкм.

системе $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Co} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})\text{Li}\}$ при комнатной температуре. Как видно из рисунка, несмотря на уменьшение концентрации хромофора (ионов Co (II)) наблюдается рост оптической плотности вплоть до $x=50$ % мол., что свидетельствует об увеличении концентрации тетраэдрически координированных ионов Co (II) с ростом концентрации каприлата лития, поскольку тетраэдрические комплексы Co (II) характеризуются значительно более высокими значениями коэффициента экстинкции, чем октаэдрические [8]. Дальнейшее уменьшение концентрации хромофора в стеклах бинарной каприлатной системы в интервале $0 < x < 50$ % мол. приводит к неминусемому падению оптической плотности, несмотря на дальнейший рост концентрации тетраэдрических комплексов.

Следовательно, в жидкокристаллических расплавах системы Li,Co—C₇H₁₅COO ионы Co (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 Co (II) и обеспечивает рост оптической плотности расплавов и стекол.

Таким образом, проведенные исследования оптических свойств жидкокристаллических расплавов на основе каприлата кобальта показали, что формирование многокомпонентной жидкокристаллической системы позволяет варьировать и оптимизировать не только области существования жидких кристаллов и стекол, но и их спектральные характеристики, такие как положение полос поглощения и оптическая плотность, что важно при создании новых фоторефрактивных ЖК-материалов, ЖК-матриц для голографической записи информации.

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу і поляризаційної мікроскопії досліджено фазові рівноваги і визначено концентраційно-температурний інтервал існування рідких кристалів і стекол, а також вивчені електронні спектри поглинання рідкокристалічних розплавів і стекол у бинарній системі Li,Co—C₇H₁₅COO.

SUMMARY. Phase equilibria in the binary system of Li,Co—C₇H₁₅COO 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 Appl. of Ionic Liquids. NATO Science Series II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Ed. R.D. Rogers et al. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2003. -P. 439.
2. *Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I., Cheda J.A.R.* // Liquid Crystals. -1995. -**18**. -P. 431.
3. *Мирная Т.А., Судовцова Л.С., Яремчук Г.Г., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 5. -С. 3—5.
4. *Ferloni P., Westrum E.F.* // Pure and Appl. Chem. -1992. -**64**, № 1. -P. 73—89.
5. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
6. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. A. -1969. -№ 16. -P. 2398—2402.
7. *Maroni V.A., Maciejewski M.L.* // Proc. of the Forth Internat. Simp. on Molten Salts. -US: Electrochem. Soc. -1983. -**84/2**. -P. 359—376.
8. *Ingram M.D., Lewis G.G., Duffy J.A.* // J. Phys. Chem. -1972. -**76**, № 16. -P. 1035—1040.
9. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.