

биталями другого атома или фрагмента, что имеет место в CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , образуется $n-1$ несвязывающих квазивырожденных состояний, ниже и выше которых располагаются связывающая и разрыхляющая орбитали соответственно. Реакционная способность указанных форм кислородных соединений углерода в процессах, протекающих в живых организмах, определяется наличием несвязывающих и локализованных на атомах кислорода МО, электронные пары которых обеспечивают донорно-акцепторные связи с другими компонентами реакций, тогда как первые вакантные МО участвуют в образовании дативных связей. Таким образом можно подбирать реагенты, например, ионы щелочных или некоторых переходных металлов, для катализа или ингибирования реакции карбоксилирования углекислоты.

РЕЗЮМЕ. Методами молекулярних орбіталей (МО) і теоретико-групового аналізу встановлено електронну структуру CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , реакційна здатність яких обумовлена електронними парами верхніх квазивироджених МО виду лінійних комбінацій групових орбіталей (ГО) атомних орбіталей (АО) кисню. Ці електронні пари реалізують донорно-акцепторні взаємодії в комплексо-кластеросполуках і біохімічних реакціях.

SUMMARY. By method of molecular orbitals (MO) and theoretical group analysis electron structure and reactivity of CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 . Its reactivity is caused by presence of unshared electron pairs on high quasisingular MO linear combinations of group orbitals

(GO) of atomic orbitals (AO) of oxygen atoms. Donor-acceptor interactions in complex and cluster creation and biochemical reactions these electron pairs.

1. Гульєв М.Ф., Мельничук Д.А. Роль углекислоты в регуляции обмена веществ у гетеротрофных организмов. -Киев: Наук. думка, 1978.
2. Засуха В.А. // Теорет. и эксперим. химия. -1974. -10, № 3. -С. 150—160.
3. Засуха В.А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. -М.: Институт хим. физики АН СССР, 1971.
4. Волков С.В., Засуха В.А. Квантовая химия координационных конденсированных систем. -Киев: Наук. думка, 1985.
5. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. -М.: Мир, 1965.
6. Засуха В.А. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. -Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1991.
7. Засуха В.А., Шпак А.П., Трачевский В.В., Урубкова Е.В. // Журн. структур. химии. -2005. -46, № 3. -С. 405—415.
8. Khirunenko L.I., Zasukha V.A., Potosov Yu.V., Sosnin M.G. // Phys. V. -2001. -308—310. -P. 301—308.
9. Zasukha V.A., Volkov S.V. // J. Quant. Chem. -1979. -16. -P. 761—767; 1985. -28. -P. 17—26; 1986. -29. -P. 1815—1824.
10. Zasukha V.A. // J. Phys. C.: Sol. St. Phys. -1987. -20. -P. 1925—1935.
11. Zasukha V.A. // Chem. Phys. Lett. -1988. -144. -P. 382—386; 1990. -167. -P. 94—100.
12. Засуха В.А. // Опт. и спектр. -1990. -69, № 4. -С. 334—336; 1987. -63, № 6. -С. 1305—1310; 1989. -66, № 5. -С. 109—118.
13. Засуха В.А. // Физика тв. тела. -1990. -32, № 11. -С. 3342—3348.
14. Засуха В.А. // Хим. физика. -1988. -7, № 10. -С. 1353—1358; 1991. -10, № 3. -С. 369—377; 1993. -12, № 12. -С. 1621—1625.

Национальный аграрный университет, Киев

Поступила 20.05.2005

УДК 532.783 : 541.48

Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, Л.С. Судовцова, Д.В. Былина *

МЕЗОМОРФИЗМ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ АЛКАНОАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исследованы мезоморфное поведение и спектры электронного поглощения в видимом диапазоне длин волн изотропных расплавов, мезофаз и стекол алканонатных систем, содержащих ионы переходных металлов Со (II), Ni (II) и Cu (II) в зависимости от среднего катионного потенциала системы, длины алканотной цепи аниона и температуры.

* Т.А. Мирная — докт. хим. наук (1998), Г.Г. Яремчук — канд. хим. наук (1996), работают с С.В. Волковым с 1991 г.; Л.С. Судовцова — канд. хим. наук (2004), работает с С.В. Волковым с 2000 г.; Д.В. Былина — аспирант (2001).

© Т.А. Мирная, Г.Г. Яремчук, Л.С. Судовцова, Д.В. Былина, 2005

Ионные жидкокристаллические расплавы алканоатов металлов представляют собой новый класс упорядоченных ионных жидкостей, которые объединяют в себе свойства обычных ионных жидкостей со свойствами жидких кристаллов (ЖК). Особая амфифильная природа расплавленных систем алканоатов металлов позволяет им выступать в качестве универсальных растворителей (матриц) для различных органических и неорганических допантов. Кроме того, алканоатные матрицы имеют высокую электронодонорную способность и собственную ионную проводимость, что благоприятно для создания многофункциональных ЖК материалов для оптоэлектроники, лазерной техники, голографии [1].

В данной работе изучено мезоморфное поведение и электронные спектры поглощения (ЭСП) ионов переходных металлов Co (II), Ni (II) и Cu (II) в изотропных расплавах, мезофазах и стеклах алканоатных систем в зависимости от ионного потенциала, длины алканоатной цепи аниона и температуры алканоатной матрицы.

ЭСП ионов 3d-металлов в солевых системах представляют особый интерес, поскольку содержат информацию как о взаимном расположении ионов в среде и их координации, так и изменении их электронного состояния в зависимости от температуры и состава среды.

Декааноаты свинца, кадмия и цинка были использованы в качестве матриц при изучении ЭСП Co (II), Ni (II) и Cu (II) как допантов в видимом диапазоне длин волн (400—700 нм). Спектры измеряли в кварцевой кювете с толщиной 5 мм при температуре 140 °С, которая соответствует изотропному расплаву исследованных алканоатов металлов. Концентрация допантов составляла 0.5, 1.0 и 0.5 % вес. декааноата кобальта, никеля и меди соответственно.

В табл. 1 приведены полученные нами спектроскопические данные об ионах переходных металлов в расплаве декааноата свинца, а также взятые из литературы сведения о спектрах этих ионов в воде, уксусной кислоте, ацетатном и трифторацетатном расплавах [2—6]. Анализируя приведенные данные, можно сделать вывод, что спектры ионов переходных металлов в декааноатном расплаве весьма похожи на спектры тех же катионов переходных металлов в трифторацетатном и аце-

татном расплавах. Из чего следует, что ионы никеля в декааноатном расплаве имеют октаэдрическую координацию [4, 6], ионы меди — квадратно-плоскостную [4, 6, 7], а для ионов кобальта декааноатный расплав создает два вида координационного окружения — октаэдрическое (18800 см⁻¹) и тетраэдрическое (17100 см⁻¹). Как известно, соотношение этих координационных форм ионов кобальта является функцией температуры и ионного состава расплава [3].

При замене в декааноатной матрице катионов свинца на катионы кадмия и цинка вид спектров (положение и форма полос поглощения) изменялся незначительно, однако интенсивность поглощения менялась заметно.

На рис. 1 приведены значения молярного коэффициента экстинкции для Co (II), Cu (II) и Ni (II) в расплавах декааноатов свинца, кадмия и цинка в зависимости от радиуса катионов декааноатной матрицы. Видно, что с увеличением радиуса катиона двухвалентного металла в ряду Zn—Cd—Pb наблюдается заметный рост значений для ионов Co (II) и Cu (II) и незначительный — для ионов Ni (II). Это свидетельствует об увеличении степени ковалентности связи катионов-допантов Co (II), Cu (II) и Ni (II) с декааноат-анионом при усилении средней степени ионности декааноатной матрицы.

При изменении длины алифатической цепи

Т а б л и ц а 1
Максимумы полос поглощения ионов переходных металлов в различных средах

| Ион металла | Среда | $\nu \cdot 10^3, \text{ см}^{-1}$ | $T, \text{ }^\circ\text{C}$ | Литература |
|-------------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------|
| Co (II) | Вода | 21.6/19.6/8.0 | | [6] |
| | Трифторацетатный расплав | 16.8/6.9 | | [6] |
| | Уксусная кислота | 20.2/19.1/7.6 | | [4] |
| | Ацетатный расплав | 18.4/17.2 | 180 | [4] |
| | Декааноатный расплав | 18.8/17.1 | 140 | |
| Ni (II) | Вода | 25.3/14.5/8.7 | | [6] |
| | Трифторацетатный расплав | 23.9/13.4/7.7 | | [6] |
| | Уксусная кислота | 24.7/14.5/13.3/8.1 | | [4] |
| | Ацетатный расплав | 23.6 | 180 | [4] |
| | Декааноатный расплав | 23.6/13.8 | 140 | |
| Cu (II) | Вода | 12.0 | | [6] |
| | Трифторацетатный расплав | 13.4 | | [6] |
| | Уксусная кислота | 27.0/14.5 | | [4] |
| | Ацетатный расплав | Разлож. расплава | | [4] |
| | Декааноатный расплав | 13.4 | 140 | |

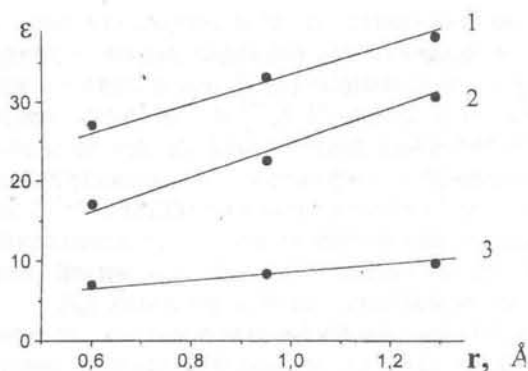


Рис. 1. Зависимость молярного коэффициента экстинкции основной полосы поглощения ионов переходных металлов Co (II) (1), Cu (II) (2) и Ni (II) (3) от ионного радиуса катиона двухвалентного металла (Zn, Cd, Pb) декааноатного расплава-матрицы при 140 °С.

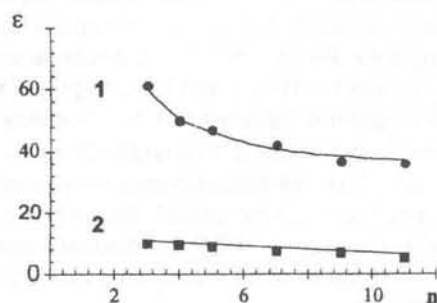


Рис. 2. Зависимость молярного коэффициента экстинкции основной полосы поглощения ионов Co (II) (1) и Ni (II) (2) от длины алкановой цепи алканоат-аниона в расплавах алканоатов свинца ($C_nH_{2n+1}COO$)₂Pb при 140 °С.

алканоат-аниона ($C_nH_{2n+1}COO^-$) расплаво-матриц, например алканоата свинца, вид ЭСП ионов кобальта и никеля (положение и форма полос поглощения) также практически не изменялся, однако наблюдалось изменение интенсивности поглощения.

На рис. 2 представлена зависимость молярного коэффициента экстинкции ионов Co (II) и Ni (II) от длины углеродной цепи (n) алканоат-аниона в расплавах алканоатов свинца.

Как показывают полученные данные, с ростом n коэффициент экстинкции падает. Это означает, что увеличение размера алканоатного лиганда способствует увеличению доли алканоатных лигандов, монодентатно связанных с катионом переходного металла, поскольку, как было показано в работах [4—6] при изучении ЭСП ионов переходных металлов в ацетатных расплавах, переход от комплексов, в которых ацетат-

анион играет роль монодентатного лиганда, к комплексам, где он выступает в роли бидентатного лиганда, сопровождается ростом интенсивности коэффициента экстинкции.

При охлаждении декааноатных расплаво-матриц и переходе изотропного расплава в мезофазу ЭСП ионов переходных металлов становились неинформативными из-за сплошного поглощения, поэтому была изменена методика их измерения.

ЭСП катионов кобальта измеряли в планарно ориентированных образцах мезофазы декааноатов одно- (Li), двух- (Zn, Cd, Pb) и трехвалентных (La) металлов. В качестве матрицы также были использованы бинарные композиции на основе декааноата свинца с декааноатами таких одновалентных металлов, как Li, Na, Tl, Cs. При этом концентрация декааноата кобальта составляла 20 % мол. Использовали специальные оптические кюветы с толщиной 30 мкм. Состав жидкокристаллических матриц декааноатов металлов, их температуры плавления ($t_{пл}$) и просветления мезофазы ($t_{пр}$), а также температурный интервал проведения эксперимента, длины волн оптического поглощения (λ) ионов Co (II) и интенсивность поглощения (D) основной полосы при $t_{пл}$ представлены в табл. 2.

На рис. 3, а изображены электронные спектры поглощения ионов Co (II) в мезоморфном расплаве декааноатов лития и кобальта (80:20 % мол.) при температурах 150—125 °С. В данной бинарной композиции жидкие кристаллы существуют в температурном интервале 135—230 °С (табл. 2), однако мезофаза переохлаждается с образованием мезоморфного стекла. ЭСП ионов Co (II) в этом расплаве состоят, в основном, из двух полос поглощения с максимумами при 524 и 570 нм. Полоса поглощения при 570 нм наиболее интенсивная и имеет невыраженное плечо при 614 нм. Частоты поглощения остаются практически постоянными, обнаруживая незначительный сдвиг в красную (низкочастотную) область спектра с ростом температуры. Интенсивность поглощения (рис. 3, б) при повышении температуры возрастает практически линейно.

Как известно [3], ион Co (II) имеет электронную конфигурацию $3d^7$ и может находиться, в основном, в тетраэдрической и октаэдрической конфигурациях. Октаэдрические комплексы ионов 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 ос-

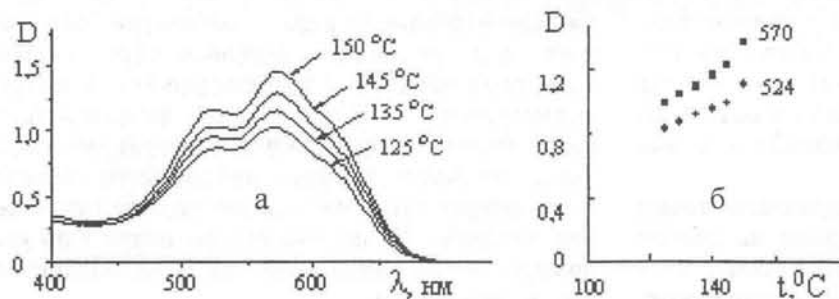


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и температурная зависимость интенсивностей максимумов полос поглощения (б) ионов Со (II) в мезофазе (150—135 °С) и стекле (125 °С) деканоата лития с добавлением 20 % мол. деканоата кобальта.

новным состоянием в этом случае будет $4A_2(e)^4(t_2)^3$. В случае бидентатных кислородсодержащих лигандов, таких, как сульфат-, нитрат- и ацетат-анионы, Со (II), по-видимому, имеет додекаэдрическую координацию (к.ч.=8), при которой, как было показано рентгеновскими исследованиями [4, 6, 8], лиганды расположены в углах искаженного тетраэдра. Додекаэдрические комплексы не имеют центра инверсии и потому им присущи довольно высокие значения коэффициентов экстинкции. В работах [4—6] было показано, что повышение концентрации свободных алканонатных лигандов в солевом расплаве, обусловленное либо ростом температуры расплава, либо изменением его состава (например, путем непосредственного увеличения концентрации свободных алканонат-анионов за счет введения в расплав алканоата

щелочного металла) приводит к увеличению концентрации комплексов Со (II), в которых алканонатные лиганды координированы бидентатно, что проявляется в росте интенсивности поглощения.

В данной работе во всех исследованных расплавленных композициях с одновалентными и двухвалентными металлами (табл. 2) ЭСП ионов Со (II) характеризуются наличием интенсивной полосы поглощения в области 568—584 нм, которая имеет плечо при 530 ± 4 нм, а в композициях с деканоатами лития и цинка присутствует еще невыраженное плечо при 614—620 нм. Несколько отличаются от указанных спектров ЭСП ионов кобальта в расплавленной композиции на основе деканоата лантана, в которых широкая неразрешенная полоса поглощения имеет максимум в области ≈ 600 нм. Расплав на основе деканоата лантана окрашен в синий цвет, в то время как все другие исследованные расплавы имеют фиолетовую окраску, что свидетельствует об отсутствии октаэдрических комплексов ионов кобальта в расплаве деканоата лантана.

Исходя из сравнения полученных спектров со спектрами известных комплексов ионов кобальта (II) в расплавах с кислородсодержащими лигандами (табл. 2) [3—6] можно сделать следующие выводы.

В кристаллической деканонатной матрице вне зависимости от природы катиона металла матрицы ионы Со (II) имеют октаэдрическую координацию. В расплавленной деканонатной матрице, как мезоморфной, так и изотропной, существует динамическое равновесие нескольких координационных форм ионов Со (II) в зависимости от природы катионов металла матрицы. Так, в расплавленных композициях на основе деканоатов лития, свинца, кадмия и цинка алканонатные лиганды создают вокруг ионов Со (II), в основном, додекаэдрическое координационное окружение (к.ч.=8), которое, однако, находится в динамическом равновесии

Т а б л и ц а 2

Состав жидкокристаллических матриц деканоатов (C10) металлов, их температуры плавления ($t_{пл}$) и просветления мезофазы ($t_{пр}$), длина волны оптического поглощения (λ) ионов Со (II) и интенсивность поглощения (D) основной полосы при $t_{пл}$

| Состав матрицы, % мол. | t , °С | | Интервал измерений t , °С | λ , нм | | D |
|---------------------------|----------|----------|-----------------------------|----------------|-------|-----|
| | $t_{пл}$ | $t_{пр}$ | | | | |
| Li,Co C10 (80:20) | 135 | 230 | 150—125 | 570, 524 | 1.15 | |
| Zn,Co C10 (80:20) | 135 | 140 | 150—125 | 584, 536 | 0.30 | |
| Cd,Co C10 (80:20) | 100 | 112 | 145—95 | 578—582, 526 | 0.074 | |
| Pb,Co C10 (80:20) | 94 | 108 | 115—85 | 568—574, 530 | 0.138 | |
| La,Co C10 (80:20) | 100 | 140 | 150—95 | 600 | 0.082 | |
| Pb,Na,Co C10 (64:16:20) | 84 | 108 | 120—70 | 568—574, 526 | 0.37 | |
| Pb,Li,Co C10 (64:16:20) | 92 | 108 | 120—70 | 568—574, 530 | 0.37 | |
| Pb,Tl,Co C10 (64:16:20) | 76 | 92 | 110—60 | 562—574, 532 | 0.13 | |
| Pb,Cs,Co C10 (64:16:20) | 82 | 116 | 130—50 | 568—578, 528 | 0.34 | |

с координационным окружением в виде октаэдра (к.ч.=6). Наблюдаемый рост интенсивности оптического поглощения с ростом температуры может свидетельствовать об увеличении количества бидентатных додекаэдрических комплексов ионов Co (II).

Преобладающей формой координации ионов Co (II) в расплавленной композиции на основе деканоата лантана, по-видимому, является тетраэдр (к.ч.=4), который, возможно, сосуществует с искаженным додекаэдром. Об этом предположению свидетельствует синяя окраска расплава, значительное смещение основной полосы поглощения в более длинноволновую область, а также падение интенсивности поглощения с ростом температуры ($\Delta D/\Delta t < 0$). Ионы лантана (III), имея высокое координационное число и большой кулоновский заряд, не позволяют алканоатным лигандам участвовать в координации ионов Co (II) бидентатно с образованием додекаэдрической координационной формы, как в случаях расплавов на основе деканоатов двухвалентных металлов и одновалентного лития. При этом тетраэдр, образующийся при координации четырьмя деканоат-анионами, испытывает сильные искажения.

Таким образом, настоящее исследование показало, что ионы Co (II) в изотропных расплавах алканоатов двухвалентных металлов имеют преимущественно додекаэдрическую координацию, ионы Ni (II) — октаэдрическую, а ионы Cu (II) — квадратно-плоскостную координацию. Оптические спектры поглощения ионов Co (II) в деканоатных системах характеризуются наличием, в основном, двух полос поглощения при 530 и 575 нм, соотношение интенсивностей которых является функцией катионного состава матрицы и температуры, и свидетельствуют о существовании трех координационных форм ионов Co (II) октаэдрической, додекаэдрической и тетраэдрической, причем первая преобладает в кристалле, а в мезофазе, расплаве и стекле существует динамическое равновесие нескольких (двух или трех) координационных форм ионов Co (II) с преобладани-

ем додекаэдрических нецентросимметричных комплексов в присутствии катионов двух- и одновалентных металлов и тетраэдрических нецентросимметричных — в присутствии катионов трехвалентного лантана. С ростом температуры и ионности деканоатной среды наблюдается увеличение коэффициента экстинкции полосы поглощения в области 575 нм, что свидетельствует об увеличении числа ионов кобальта в додекаэдрической координации.

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження мезоморфної поведінки та спектрів поглинання у видимому діапазоні довжин хвиль ізотропних розплавів, мезофаз та стеклок алканоатних систем, які містять йони перехідних металів Co (II), Ni (II) та Cu (II), залежно від йонного потенціалу, довжини алканоатного ланцюга та температури.

SUMMARY. Mesomorphic behaviour and electronic absorption spectra of the isotropic melts, mesophases and glasses in the alcanoate systems, which contain transition metal ions such as Co (II), Ni (II) and Cu (II), have been studied as a function of ionic potential, alcanoate anion aliphatic chain length and temperature.

1. *Mirnaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. R.D. Rogers, K. Seldon, S. Volkov. -Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002. -P. 439—456.
2. *Волков С.В., Делимарский Ю.К., Грищенко В.Ф.* Координационная химия солевых расплавов. - Киев: Наук. думка, 1977.
3. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
4. *Duffy J.A., Ingram M.D.* // J. Chem. Soc. A. -1969. -№ 16. -P. 2398—2402.
5. *Maroni V.A., Maciejewski M.L.* // Proceed. of the Forth Int. Simp. on Molten Salts. -US: Electrochem. Soc. -1983. -84, № 2. -P. 359—376.
6. *Philbin C.E., Maroni V.A.* // Inorg. Chem. -1985. -24, № 3. -P. 443—445.
7. *Мирная Т.А., Молочаева В.И.* // Координац. химия. -1992. -18, № 10—11. -С. 1175—1180.
8. *Cotton F.A.* // Inorg. Chem. -1966. -5, № 8. -P. 1420—1424.