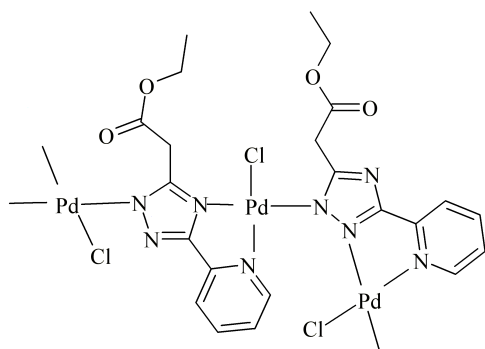


внутримолекулярной водородной связи между водородом триазольного кольца и кислородом сложноэфирной группы N(3)–H...O(1) (N...O 2.678(8) Å, NHO 129.8°).

Согласно результатам РСА исходного координационного соединения Pd(HL)Cl₂ и данным ЯМР ¹H спектроскопии, полученным для Pd(L)Cl·ДМФА, можно предположить, что полученный при нагревании в ДМФА комплекс — полиядерный либо полимерный, состоящий из структурных частиц типа:



В этом случае, как и предполагалось, атомы Pd имеют два различных вида окружения. Каждый лиганд координирован бидентатно-хелатно и, к тому же, за счет депротонирования триазола выполняет мостиковую функцию, чем может быть обусловлена его конформационная жесткость и, соответственно, магнитная неэквивалентность метиленовых протонов, что видно из спектров ЯМР ¹H.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано двi координаційнi сполуки паладію з етиловим ефіром 5-(2-піридил)-1,2,4-триазол- α -ілоцтової кислоти. Отримані сполуки досліджені за допомогою ІЧ- та ЯМР-спектроскопії. Координаційну сполуку Pd(HL)Cl₂ вивчено методом рентгеноструктурного аналізу.

SUMMARY. Two palladium complexes on the basis of 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole- α -ylacetic have been synthesized and characterized by spectroscopic methods. The X-ray diffraction study was carried out for the compound Pd(HL)Cl₂.

1. Jiro Tsugi. Palladium reagents and catalysts. Innovations in organic synthesis. -Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1995.
2. Gaccioli F., Franchi-Gazzola R., Lanfranchi M. et al. // J. Inorg. Biochem. -2005. -**99**. -P. 1573—584.
3. Lipinsky C.A., LaMattina J.L., Oates P.J. // J. Med. Chem. -1986. -**29**. -P. 2154—2163.
4. Ainsworth C., Reuben G.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1954. -**76**. -P. 5651—5654.
5. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. -М.: Мир, 2004.
6. Kuleshova L.N., Zorkii P.M. // Acta Crystallogr. B. -1981. -**37**, № 7. -P. 1363—1366.
7. Bertolasi V., Gilli P., Ferreti V., Gilli G. // Ibid. -1995. -**51**, № 3. -P. 1004—1015.
8. Sheldrick G.M. SADABS: Program for scaling and correction of area detector data. -University of Göttingen, Germany, 1996.
9. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS Issue 10. Oxford: Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1996.
10. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta Crystallogr. A. -1979. -**35**, № 3. -P. 698—699.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 12.02.2009

УДК 535.374:541.49:546.650

С.С. Смола, Н.В. Русакова, Е.Э. Марцинко, И.В. Юданова, В.Е. Кузьмин, И.И. Сейфуллина, Ю.В. Коровин

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА 4f-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ТЬ (III) – Ge (IV) КОМПЛЕКСОНАТОВ

Проведен теоретический анализ геометрии синтезированных гетероядерных тербий-германиевых комплексов на основе этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной, 1,3-диамино-2-пропанол-N,N,N',N'-тетрауксусной и диэтилентриамин-N,N,N',N',N''-пентауксусной кислот с использованием метода молекулярной механики и полуэм-

© С.С. Смола, Н.В. Русакова, Е.Э. Марцинко, И.В. Юданова, В.Е. Кузьмин, И.И. Сейфуллина, Ю.В. Коровин, 2009

пирического квантового расчета. Установлено, что в ряду разнометалльных комплексов наибольшая интенсивность 4f-люминесценции ионов гербия реализуется в гетероядерном диэтилен триаминпентаацетате. Обсуждается влияние различных структурных факторов на люминесцентные свойства гетероядерных комплексов.

Повышенный интерес к гетероядерным комплексам лантанидов обусловлен как разнообразием образуемых структур, так и характерными спектральными и магнитными свойствами, в ряде случаев превосходящими гомоядерные комплексы. Несомненным преимуществом аминополикарбонатов кислот (АПК) как лигандов при дизайне разнометалльных соединений является их полнота и конформационная гибкость [1—3]. Следует отметить небольшое количество работ, посвященных изучению строения и свойств *p-f*-комплексов [4, 5], а также теоретическим исследованиям как аминополикарбонатов лантанидов, так и их гетероядерных соединений. Решение задачи структура—свойство с привлечением аппарата современной вычислительной химии особенно актуально, если экспериментальные методы по тем или иным причинам не позволяют провести исследование структуры для установления зависимости спектральных свойств от строения разнометалльных комплексов лантанидов. Ранее были синтезированы и охарактеризованы лантанидные (Ln) гетероядерные комплексы на основе так называемых "германиевых блоков" с 1,3-диамино-2-пропанол-*N,N,N',N'*-тетрауксусной ($[\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{Npdta})]$) H_2O (1), этилендиамин-*N,N,N',N'*-тетрауксусной ($[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEdta})]$) H_2O (2) и диэтилен триамин-*N,N,N',N',N''*-пентауксусной ($[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})]$) H_2O (3) кислотами [6—8].

Цель настоящей работы — расчет равновесных геометрических конфигураций и термодинамической стабильности гетероядерных лантанид-германиевых комплексов, сопоставление результатов теоретического моделирования с экспериментально полученными величинами, а также изучение влияния строения и характеристик связей в координационном узле лантанида на 4f-люминесцентные свойства гетероядерных соединений.

Синтез и идентификация гомоядерных комплексов германия приведены в работах [9, 10]. Гетероядерные лантанид-германиевые комплексы получали по методикам [6—8] реакцией взаимодействия германиевого блока с ацетатом соответствующего лантанида.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировали на спектрометрах СДЛ-1 и СДЛ-2 с фотоумножителями ФЭУ-79

или ФЭУ-100. Люминесценцию возбуждали светом ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250, выделяя светофильтрами излучение с длинами волн 313, 365 нм, а также светом ксеноновой лампы ДКсШ-150. Для расчета относительных квантовых выходов люминесценции ϕ ионов Tb^{3+} в исследуемых комплексах использовали формулу [11], применяя в качестве эталона раствор сульфата хинина в 1 М H_2SO_4 ($\phi = 0.55$ [12]) и учитывая показатель преломления среды.

Структура комплекса $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Npdta})(\mu\text{-OH})\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, кристаллы которого нам удалось получить [8], свидетельствует о том, что он имеет биядерное строение (рис. 1, *a*, Nd-1). Комплексон проявляет себя как дитопный лиганд, связывая координационные сферы германия и неодама. Атомы Ge и Nd связаны атомом O(10) гидроксогруппы и депротонированным атомом O(9) изо-пропанольной группы лиганда HNpdta^{4-} . Каждый из атомов Ge и Nd координирован атомом азота (*транс* к $\mu\text{-O}(10)$ для Ge) и двумя карбоксильными атомами кислорода двух ацетатных ветвей лиганда HNpdta . Искаженный октаэдр атома Ge включает также атом O(15) концевой гидроксогруппы в *транс*-положении к атому $\mu\text{-O}(9)$. Координационное число (КЧ) атома Nd дополняется до девяти атомами O(6) концевой гидроксогруппы и O(5), O(7), O(8) трех молекул воды. Необходимо отметить, что по результатам РСА в структуре комплекса Nd-1, полученного в кислой среде, реализуется гидролизованная форма $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$, причем одна из OH-групп является мостиковой. При этом величины длин связей атома Ge с атомами O(12), O(14) карбоксильных групп комплексона (1.89 Å) сопоставимы с длинами связей Ge—O(10) и Ge—O(15) (Ge(OH) — 1.88 Å). В координационном полиэдре атома Nd необходимо отметить удлинение связей (Nd—N(1) 2.807(3) и Nd—O(7) 2.723(3) Å), по сравнению с моноядерными комплексонатами неодама. Остальные связи Nd—O находятся в интервале 2.362(2)—2.539(2) Å. Таким образом, комплекс Nd-1 по структуре отличается от ранее изученных гетероядерных комплексов германия [6, 7].

Сопоставление результатов рентгеноструктурного анализа комплекса Nd-1 с длинами связей и величинами углов, полученными в результате

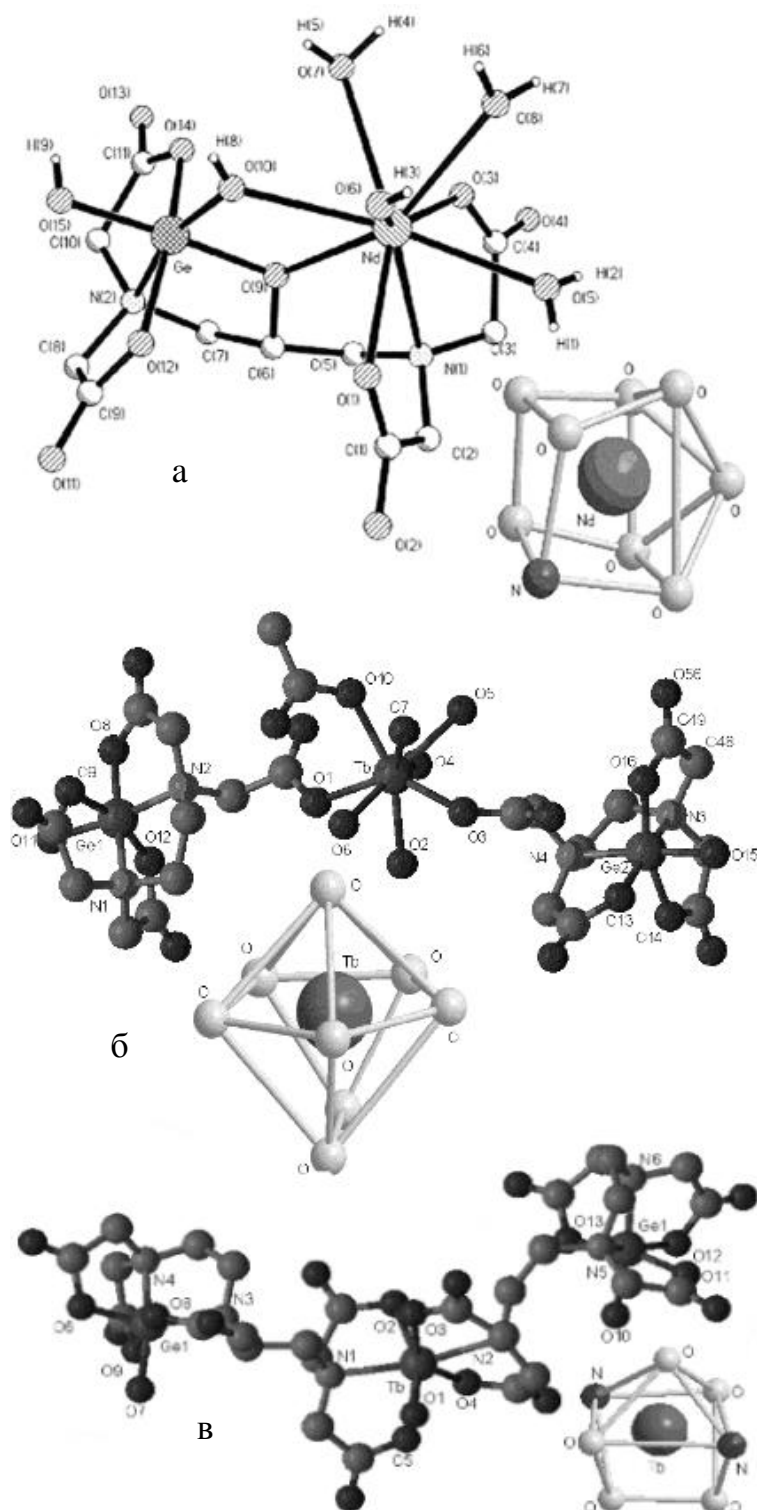


Рис. 1. Структура комплекса Nd-1 (а), равновесные геометрические конфигурации комплексов Tb-2 (б), Tb-3 (в) и строение координационных полиэдров лантанидов.

квантово-химических расчетов (табл. 1), позволило сделать заключение о перспективности использования расчетных методов для определения геометрических параметров комплексов лантанидов: максимальное расхождение в длинах связей Δd составляет 0.02 \AA (связь Nd–N). Следует отметить, что разница между рассчитанными и экспериментальными значениями длин связи неодинакова для разных ее типов. Аналогичная картина наблюдается и для валентных углов: $\Delta\omega = 16.3$ град. Отклонения рассчитанных параметров от экспериментальных, полученных методом рентгеноструктурного анализа, объясняется наличием в кристаллической структуре комплексов межмолекулярных контактов и образованием водородных связей, что не учитывается при моделировании.

Поскольку замена атома неодима на атом тербия, радиус которого меньше, не приводит к существенным изменениям равновесных геометрических конфигураций ($\Delta d = 0.03\text{--}0.04 \text{ \AA}$, $\Delta\omega = 0.16\text{--}1.22$ град), дальнейшие исследования, имея ввиду их люминесцентную составляющую, проводились с комплексами тербия.

Комплексы Tb-2 и Tb-3 характеризуются трехъядерным строением — $[\text{Tb}(\text{OOCCH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5\{\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Edta})\}_2]$ и $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-HDtpa})\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Dtpa})]$ соответственно (рис. 1, б, в). Строение и состав гомоядерных комплексов германия определены на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, рентгенофазового и рентгеноструктурного методов анализа. Кроме того, структуры комплексов были минимизированы по энергиям MM^+ -методом. Периферийные атомы Ge в гетероядерных комплексах Tb-2 и Tb-3 имеют октаэдрическую координацию двумя атомами азота N и тремя атомами O лигандов HEdta^{3-} и HDtpa^{4-} и атомом O(1) гидроксильной группы. Связи Ge–O(1) (1.86 \AA) короче остальных трех связей Ge–O(HEdta) и Ge–O(HDtpa) (1.89 \AA), что указывает на повышенную кратность первой из них. Геометрические па-

Т а б л и ц а 1

Результаты расчетов геометрических характеристик гетероядерных комплексов

Параметр	Nd-1		Tb-1	Tb-2	Tb-3
	Эксперимент	Расчет	Расчет		
Связь					
Ln–O(1)	2.36	2.35	2.31	2.24	2.23
Ln–O(3)	2.42	2.41	2.38	2.25	2.24
Ln–O(5)	2.51	2.50	2.46	2.28	2.27
Ln–O(9)	2.42	2.43	2.39	—	—
Ln–O(10)	2.54	2.54	2.51	2.48	—
Ln–N(1)	2.81	2.83	2.80	—	2.33
Ln–N(2)	—	—	—	—	2.35
Угол					
O(1)–LnO(3)	124.96	108.61	109.19	132.09	116.63
O(1)–LnO(5)	76.03	85.33	86.38	73.47	70.53
O(3)–LnO(5)	77.95	62.18	63.40	65.68	76.78
O(9)–LnO(10)	57.56	64.19	65.21	—	—
O(1)–LnN(1)	64.53	70.61	71.05	—	73.57
O(3)–LnN(1)	61.59	70.12	71.26	—	78.46
O(9)–LnN(1)	62.06	69.44	69.83	—	—
O(10)–LnN(1)	118.04	125.92	126.10	—	—

параметры полиэдра Ge сопоставимы с аналогичными величинами в гомоядерных этилендиаминтетраацетате и диэтилентриаминпентаацетате Ge (IV) [13–15].

Различия в трехядерных (то есть гетероядерных) комплексах наблюдаются в способе координации иона лантанида. В комплексах Tb-3 координационный полиэдр лантанида формируется за счет тридентатно-циклической координации двух анионов комплексной германиевой кислоты разной степени протонирования с реализацией координационного числа лантанида 7. В целом лиганд HDtra⁴⁻ выполняет октадентатную гексахелатно-мостиковую функцию. Связи Tb–N в диэтилентриаминпентаацетатных комплексах лежат в интервале 2.32–2.35 Å, Tb–O — 2.24–2.27 и Tb–OH₂ — при 2.27 Å. В отличие от моноядерных комплексов Tb (III) наблюдается уменьшение длин связей на 0.36 (Tb–N), 0.14 (Tb–O) и 0.21 Å (Tb–OH₂) [16, 17]. При этом структура данного соединения подобна ранее полученному гетероядерному комплексу [Cu {Ge(OH)(μ-HDtra)}₂] [18].

Плоскость координационного полиэдра лантанида в комплексах Tb-2 формируется за счет атомов кислорода карбоксилатных групп германиевых анионов, атома кислорода ацетат-иона и пяти молекул воды с реализацией координационного числа лантанида 8. Связь иона лантанида с атомом кислорода ацетат-иона ($d(\text{Tb}-\text{O}) = 2.26 \text{ \AA}$) несколько длиннее связи с атомами кислорода карбоксильных групп германиевого металлолиганда ($d(\text{Tb}-\text{O}) = 2.24\text{--}2.25 \text{ \AA}$) и короче связей с молекулами воды (2.28–2.29 Å). Аналогично предыдущему лиганду, моноядерные этилендиаминтетраацетаты тербия характеризуются более длинными связями (Tb–O) и (Tb–OH₂): 2.35–2.41 и 2.39–2.53 Å соответственно. Сравнивая гетероядерные комплексы с Hpdta, Edta и Dtpa, необходимо отметить, что увеличение КЧ лантанидов в них приводит к уменьшению длин связей лантанид-лиганд, причем это касается как связей с атомами кислорода, так и связей с атомами азота, что хорошо согласуется с литературными данными для моноядерных комплексов Ln (III).

Известно, что изменение прочности и длины связи лантанид-лиганд, как правило, связано с изменением электронного распределения в области реакционных центров лигандов при комплексообразовании. С использованием программы ELZA [19] были проведены расчеты эффективных зарядов атомов, формирующих координационный узел иона тербия, базирующиеся на принципе выравнивания электроотрицательностей. При этом связи атома тербия с атомами кислорода карбоксильных групп германиевого блока присутствуют во всех соединениях. Это позволяет использовать характеристики именно данных связей для оценки влияния координационного окружения лантанида на 4f-люминесцентные свойства разнометалльных соединений. На основании рассчитанных для каждого атома значений выравненных электроотрицательностей была определена жесткость/мягкость (η) связи атома лантанида с атомом кислорода карбоксильной группы. Этот параметр представляет собой отношение электроотрицательности связи (χ) к абсолютной величине части заряда, переносимого по этой связи ($\chi/q = \eta$). Исследование различных модельных систем показало, что параметр η минимален для сильнополяризованных (малополяризуемых) связей и максимален для умеренно полярных и легко поляризуемых связей (для чисто ионных связей $\eta = 0$). Возрастание жесткости/мягкости связи Tb–O (рис. 2)

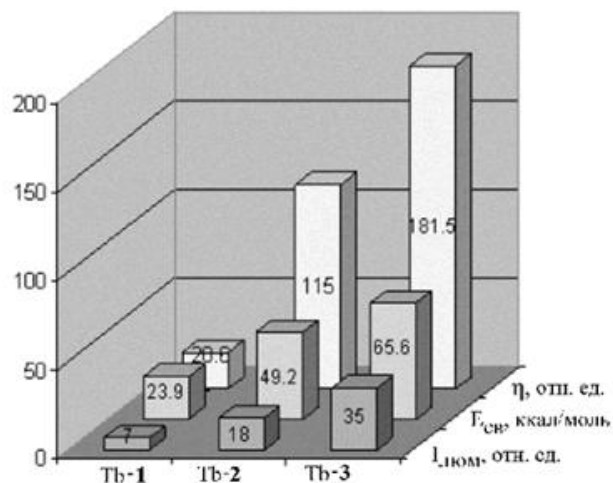


Рис. 2. Диаграмма изменения интенсивности 4f-люминесценции ионов тербия, энергии связи тербий—лиганд и жесткости связи Tb–O в гетероядерных комплексах.

сопровождается уменьшением ее длины в ряду Tb-1—Tb-2—Tb-3, что свидетельствует об увеличении кратности связи. При этом изменения η Ge–O весьма незначительны при переходе от гомо- к гетероядерным комплексам.

Уменьшение длин связей в координационном полиэдре лантанида сопровождается изменением термодинамических параметров синтезированных комплексов. Однако экспериментальное изучение термодинамических свойств гетероядерных комплексов является достаточно нелегкой задачей. Поэтому теоретическое моделирование этих комплексов — многообещающий путь решения проблемы. Поскольку исследование единичной связи лантанид—донорный атом представляется для данных комплексов не вполне эффективным, то в дальнейшем рассчитывалась суммарная энергия связи лантанид—лиганд, охватывающая связи со всеми донорными атомами. Для оценки термодинамической стабильности данных соединений была использована величина энергии связи металл—лиганд ($E_{св}$) [20, 21], характеризующая энергию дополнительных взаимодействий между прекурсорами гетероядерных комплексов. Полученные значения 23.9, 49.2 и 65.6 ккал/моль для Tb-1, Tb-2 и Tb-3 соответственно свидетельствуют о большей термодинами-

ческой прочности для комплекса Tb-3 по сравнению с остальными соединениями. При сопоставлении значений энергий связи металл—лиганд с величинами жесткости связи Tb–O, было найдено пропорциональное увеличение этих величин (рис. 2), что, вероятно, можно объяснить составом координационных узлов лантанидов. Так, в исследованных комплексах донорные атомы кислорода германиевых блоков образуют связи трех различных типов — атомы кислорода карбоксильных групп, диссоциированной спиртовой группы, а также молекул воды. Следует отметить, что константы термодинамической устойчивости гомоядерных комплексов Ge (IV) (соединения 1—3) характеризуются величинами $\lg K_{уст} = 11.12, 9.46$ и 7.64 соответственно [22].

Характер распределения энергии излучения в гетероядерных комплексах является следствием влияния электростатического поля лигандов, различного координационного числа лантанида в данных соединениях и различной симметрии его координационного полиэдра. Было установлено, что для всех гетероядерных комплексов в спектрах их 4f-люминесценции (рис. 3) наблюдаются полосы, соответствующие переходам ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 3-6$), из которых первая соответствует сверхчувствительному переходу (СЧП). Известно, что увеличение интенсивности СЧП в спектрах поглощения комплексов лантанидов хорошо коррели-

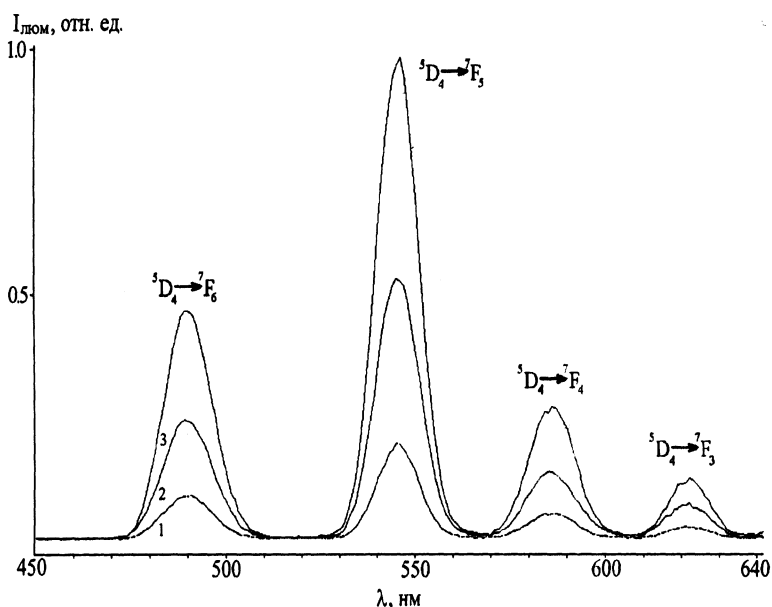


Рис. 3. Спектры 4f-люминесценции гетероядерных комплексов тербия: 1 — Tb-1; 2 — Tb-2; 3 — Tb-3.

рует с основностью АПК, выраженной величиной рК [23]. Изменения в интенсивностях люминесценции ($I_{\text{люм}}$) СЧП также являются проявлением влияния окружения иона лантанида. Наблюдается обратная пропорциональная зависимость между $I_{\text{люм}}$ как СЧП, так и не СЧП, а также величинами квантовых выходов 4f-люминесценции гетероядерных комплексов и устойчивостью германиевых блоков, при этом длина связи атома тербия с атомом кислорода карбоксильной группы лиганда увеличивается.

Необходимо учитывать, что помимо структурных параметров на величину квантового выхода люминесценции оказывают влияние такие факторы, как количество молекул координированной воды и энергия триплетных уровней лигандов (E_T) (табл. 2). Наибольшие интенсивность и квантовый выход 4f-люминесценции реализу-

Т а б л и ц а 2

Спектрально-люминесцентные характеристики гетероядерных комплексов

Комп-лекс	$I_{\text{люм}}$, отн. ед.		Φ , отн. ед.	$q\text{H}_2\text{O}^*$	E_T , см^{-1}
	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$			
Tb-1	7	15	0.140	3	22900
Tb-2	18	32	0.149	5	21600
Tb-3	35	70	0.517	1	22100

* Количество молекул воды определено на основании данных рентгеноструктурного анализа и люминесцентным методом [11].

ются в комплексе Tb-3. Очевидно, это связано с меньшим, по сравнению с остальными исследованными комплексами тербия, количеством молекул координированной воды q , и, как следствие, меньшей безызлучательной дезактивацией возбужденного состояния на ОН-осцилляторах. Более низкие квантовые выходы других комплексов можно объяснить как большим количеством молекул воды во внутренней координационной сфере лантанида (Tb-2), так и, принимая во внимание величины энергии триплетных уровней (Tb-1), большую вероятность процессов обратного переноса энергии [24] с резонансного 5D_4 -уровня иона тербия ($E = 20400 \text{ см}^{-1}$).

Таким образом, охарактеризованы три типа гетероядерных Ln (III)—Ge (IV) аминополикарбок-

силатов с привлечением как рентгеноструктурного анализа, так и расчетных данных. Найдено, что изменение спектроскопических характеристик в ряду гетероядерных комплексов коррелирует с жесткостью связи лантанид—кислород карбоксильной группы. Наиболее высокими спектрально-люминесцентными характеристиками в ряду изученных соединений обладают комплексы Tb-3. Полученные результаты открывают перспективы для прогнозирования синтеза гетероядерных соединений с достаточно высокими спектрально-люминесцентными характеристиками на основе аминополикарбоновых кислот без модификации последних хромофорными фрагментами (фотоантеннами).

РЕЗЮМЕ. Проведено теоретичний аналіз геометрії синтезованих гетероядерних тербій-германієвих комплексів на основі етилендіамін-N,N,N',N'-тетраоцтової, 1,3-діаміно-2-пропанол-N,N,N',N'-тетраоцтової і діетилентриамін-N,N,N',N',N''-пентаоцтової кислот з використанням методу молекулярної механіки і напівемпіричного квантового розрахунку. Встановлено, що в ряду різнометальних комплексів найбільша інтенсивність 4f-люмінесценції йонів тербію реалізується у гетероядерному діетилентриамінпентаацетаті. Обговорено вплив різних структурних факторів на люмінесцентні властивості гетероядерних комплексів.

SUMMARY. The theoretical analysis of geometry of heteronuclear Tb (III)—Ge (IV) complexes with ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic, 1,3-diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic and diethylenetriamine-N,N,N',N',N''-pentaacetic acids is carried with the use of molecular mechanics and semi-empirical calculations. It was established that the maximum intensity of 4f-luminescence realized in diethylenetriaminepentaacetic complexes of Tb (III). Influence of different structural factors on luminescent properties of heteronuclear complexes has been discussed.

1. Yi T., Gao S., Li B. // Polyhedron. -1998. -**17**, № 13–14. -P. 2243—2248.
2. Ma B.-Q., Gao S., Bai O. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2000. -P. 1003—1004.
3. Parac-Vogt T.N., Kimpe K., Binnemans K. // J. Alloys Compds. -2004. -**374**. -P. 325—329.
4. Wullens H., Bodart N., Devillers M. // J. Solid State Chem. -2002. -**167**. -P. 494—507.
5. Stavila V., Gulea A., Popa N. et al. // Inorg. Chem Commun. -2004. -**7**. -P. 634—637.
6. Smola S., Rusakova N., Martsinko E. et al. // Chem. J. Mold. -2007. -**2**, № 1. -P. 83—87.
7. Rusakova N., Smola S., Martsinko E. et al. // J. Fluorescence. -2008. -**18**, № 2. -P. 247—251.
8. Смола С.С., Марцінко Е.Э., Сейфуллина И.И. и др.

- // 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 алканаты металлов. Известно, что среди алканатов металлов наиболее низкими

температурами плавления и способностью к переохлаждению и стеклованию обладают алканаты 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 Co (II) в изотропных расплавах, мезофазах и мезоморфных стеклах в бинарных системах для установления координации иона Co (II) в поле каприлатных лигандов.

Каприлат кобальта получали метатезисом при

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