

УДК 541.64:541.142.4; 621.317.374
DOI: 10.18384/2310-7251-2017-4-95-102

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ КАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ В ТОЛУОЛЕ¹

Ельникова Л.В.¹, Пономаренко А.Т.², Шевченко В.Г.²

¹ *Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
117218, г. Москва, ул. Большая Черемушкинская, д. 25, Российская Федерация*

² *Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова
Российской академии наук
117393, г. Москва, ул. Профсоюзная д. 70, Российская Федерация*

Аннотация. В работе представлены результаты диэлектрических измерений растворов карбоксилатов меди (валерата, изовалерата, ундецилата, миристана, стеарата, бенегата) в неполярном растворителе толуоле. Впервые измерены значения электрической емкости C_p для различных концентраций карбоксилатов меди в интервале температур растворения.

Ключевые слова: карбоксилаты меди, растворы, диэлектрические измерения.

DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF TOLUENE SOLUTIONS OF COOPER CARBOXYLATES

L. Elnikova¹, A. Ponomarenko², V. Shevchenko²

¹ *A.I. Alikhanov Institute for Theoretical and Experimental Physics, National Research Centre Kurchatov Institute
ul. Bolshaya Cheremushkinskaya 25, 117218 Moscow, Russian Federation*

² *N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences
ul. Profsoyuznaya 70, 117393 Moscow, Russian Federation*

Abstract. We present the results of dielectric measurements for toluene solutions of copper (II) carboxylates (valerate, isovalerate, undecylate, myristate, stearate, benegate). We have measured for the first time the electric capacity C_p at various concentrations of these carboxylates in toluene in the solution temperature range.

Key words: copper carboxylates, solutions, dielectric measurements.

¹ Авторы выражают благодарность О.Б. Акоповой и В.В. Терентьеву за предоставление образцов карбоксилатов меди и детальные консультации в проведении эксперимента, а также Ф.Г. Ничипорову за помощь в подготовке химического оборудования и материалов / The authors are grateful to O.B. Akopova and V.V. Terentyev for providing samples of copper carboxylates and for detailed consultations in the experiment, as well as to F.G. Nichiporova for assistance in the preparation of chemical equipment and materials.

Целью настоящего исследования является измерение электрических характеристик некоторых карбоксилатов меди в растворе неполярного растворителя толуола. Насколько нам известно, результаты диэлектрических измерений этих соединений в литературе не зафиксированы.

Карбоксилаты меди (II) валерат, изовалерат, ундецилат, мирилат, стеарат, бенегат были синтезированы в Ивановском государственном университете, НИИ наноматериалов, и Ивановской государственной сельскохозяйственной академии по методикам, изложенным в [1]. В литературе [1; 3] обсуждаются их применения в качестве мезогенных присадок к смазочным материалам (например, литолу-24 и солидолу), где они образуют дискотическую жидкокристаллическую фазу. Карбоксилаты меди (KM) также могут использоваться как красители и фотосенсибилизаторы в медицинских приложениях, как компоненты материалов в органических полупроводниковых устройствах и пр.

Структурные формулы KM изображены на рис. 1. [1]

На рис. 1 $n = 1 - 21$ есть число гомолога. В настоящей работе исследовались KM при $n = 4$ – валерат и изовалерат меди $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2$, $n = 13$ – мирилат меди $\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})_2$, $n = 10$ – ундецилат меди $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COO})_2$, $n = 17$ – стеарат меди $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ и $n = 21$ – бенегат меди $\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COO})_2$.

В литературе имеются данные по инфракрасной Фурье-спектроскопии [2; 6] для некоторых гомологов в интервале частот $400-4000 \text{ см}^{-1}$, которые отражают роль различных типов колебаний карбоксильных групп в формировании мезоморфизма KM и стимулируют поиск корреляций с другими оптическими и электрофизическими свойствами [2].

Однако многие свойства KM изучены не полностью.

Мы исследовали растворы порошков KM в неполярном растворителе толуоле класса ЧДА (его диэлектрическая проницаемость $\epsilon' = 4,5$) при различных концентрациях. В таблице 1 приведены концентрации исследованных образцов (молярные растворы с кратностью разбавления $M = 0,01; 0,005; 0,00286; 0,002; 0,0013$ и $0,001$ и молярной массой MM для каждого KM).

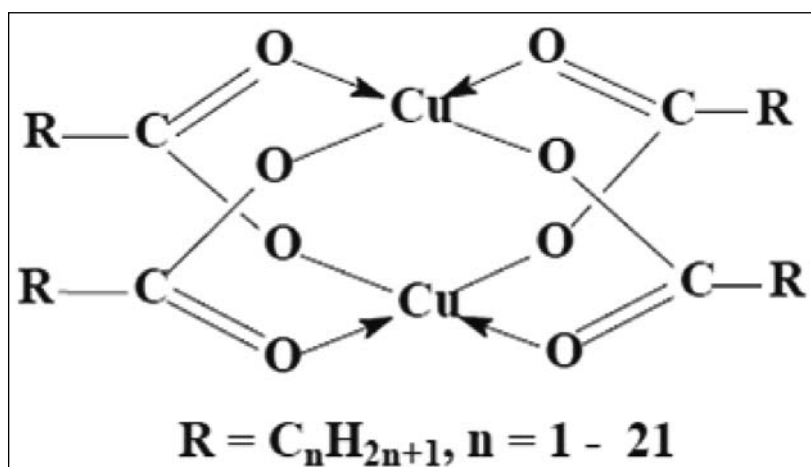


Рис. 1. Структурная формула карбоксилатов меди [1]

Таблица 1.
Массы КМ в молярных растворах кратности М в 10 мл толуола

	Валерат, Изовалерат	Ундецилат	Мирилат	Стеарат	Бенегат
ММ	265,7582	434,0798	518,2406	630,48	742,6694
0,01	0,0268 г	0,0436 г	0,052 г	0,0636 г	0,0748 г
0,005	0,0136 г	0,0218 г	0,026 г	0,0316 г	0,0376 г
0,00286	0,0076 г	0,0124 г	0,0149 г	0,0182 г	0,0213 г
0,002	0,0052 г	0,0088 г	0,0104 г	0,0127 г	0,0150 г
0,0014	0,0036 г	0,0048 г	0,0069 г	0,00848 г	0,0010 г
0,001	0,0027 г	0,0044 г	0,0052 г	0,00636 г	0,0075 г

Для диэлектрических измерений применялась установка РМ 6303 Fluke, измеритель RCL (сопротивления-ёмкости-индуктивности), позволяющий работать в частотном диапазоне 50 Гц–1 МГц с точностью измерений электрических величин 0,1% [5]. Установка снабжена программным обеспечением (ПО), адаптированным к среде Windows на подключаемом к ней персональном компьютере. ПО позволяет задавать и регулировать параметры измерений и фиксировать результаты в текстовые файлы для последующей обработки.

Входной сигнал доставляется к измерителю РМ 6303 через кабели, подключаемые к измерительной ячейке с электродами, погруженными в исследуемый раствор КМ. Температурные режимы во время измерений регулируются с помощью масляного термостата MLW4 и контролируются термометром.

Принципы диэлектрических измерений описаны в книге Эме [4]. По схеме идеального конденсатора из измерений можно получить значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = C/C_0$ (безразмерная величина), где C – электрическая емкость вещества (Ф), а C_0 – вакуума, и угла потерь $\text{tg}\delta = 1/\omega CR$, где ω (Гц) – частота

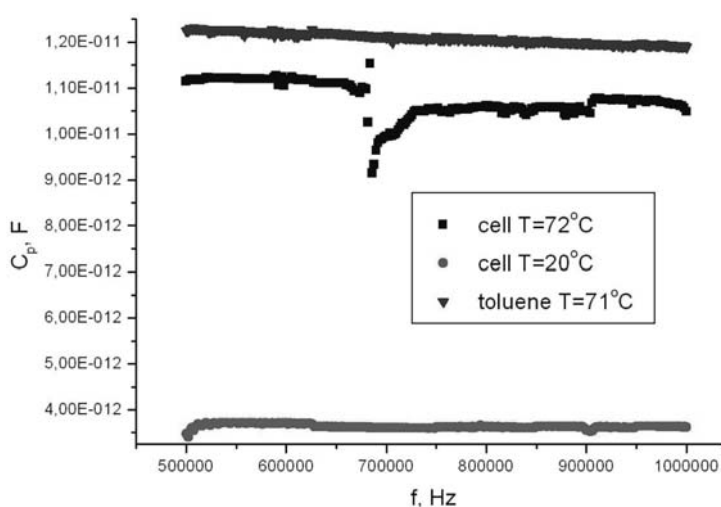


Рис. 2. Частотная зависимость ёмкости ячейки и толуола

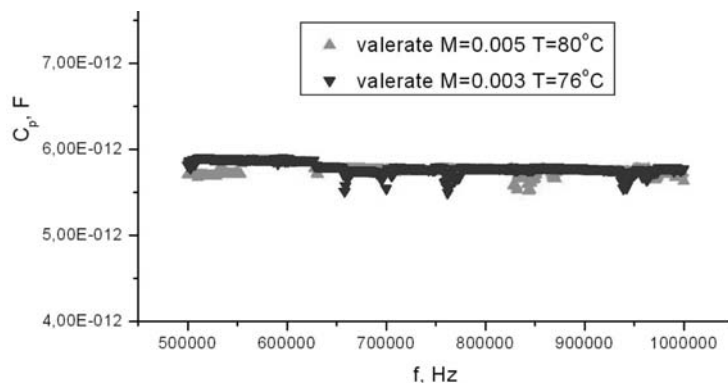


Рис. 3. Частотная зависимость ёмкости раствора валерата меди в толуоле

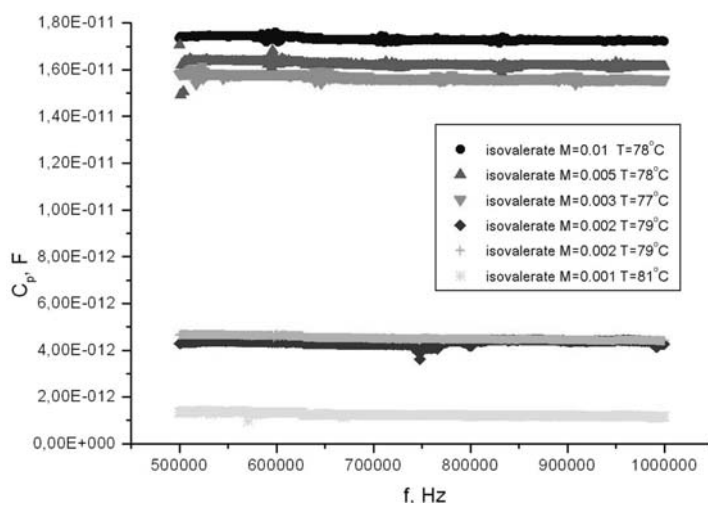


Рис. 4. Частотная зависимость ёмкости раствора изовалерата меди в толуоле

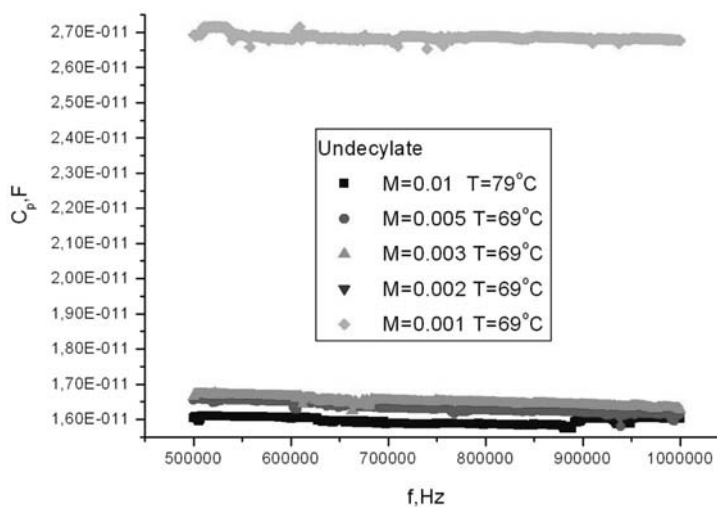


Рис. 5. Частотная зависимость ёмкости раствора ундецилата меди в толуоле

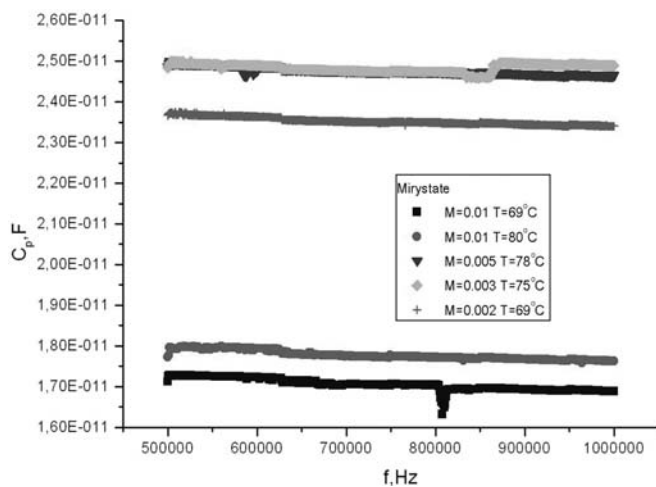


Рис. 6. Частотная зависимость ёмкости раствора миристеата меди в толуоле

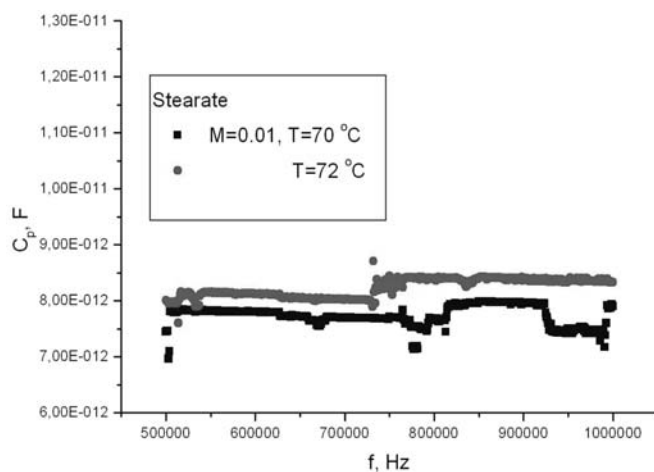


Рис. 7. Частотная зависимость емкости раствора стеарата меди в толуоле

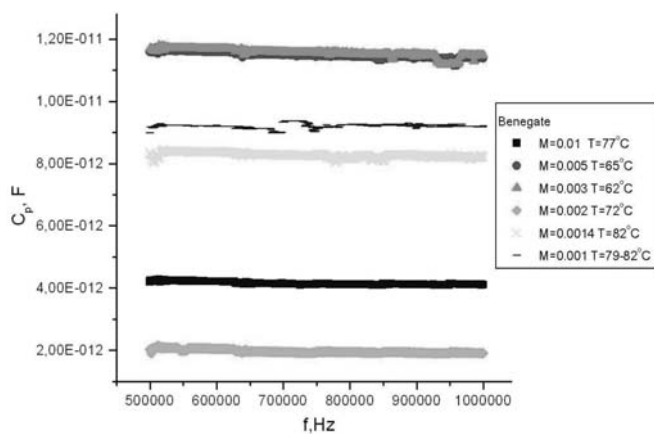


Рис. 8. Частотная зависимость ёмкости раствора бенегата меди в толуоле

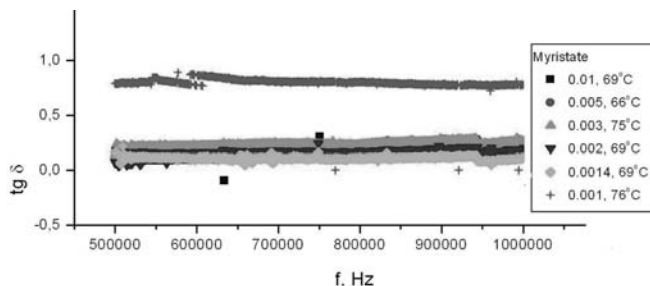


Рис. 9. Частотная зависимость угла потерь раствора миристата меди в толуоле

та переменного тока f , умноженная на 2π , а R – сопротивление (Ом). Частотные зависимости емкости $C(f)$ для ряда растворов КМ приведены на рис. 2–9.

Измерения электрических характеристик систем КМ-толуол проводились при следующих заданных режимах: частота 100 кГц–1 МГц, напряжение 1 В. Емкость измерительной ячейки составляет 2–3 пФ. Ячейка выполнена в виде стеклянной емкости нестандартной формы, ее объем – более 30 мл, площадь каждого электрода – 3,14 см². Диапазон температур задавался индивидуально для каждого образца в связи с тем, что температуры растворения каждого из гомологов КМ в толуоле различны и зависят от концентрации; полный интервал температур измерений $T = 60\text{--}90$ °С.

На рис. 9 для иллюстрации отсутствия мезоморфизма КМ (миристата) в толуоле приведена его частотная зависимость угла потерь.

Выводы

Полученные в настоящей работе результаты применимы для последующего анализа данных КМ методами ИК, ЯМР, механической спектроскопии и др. физическими методами, а также для определения электрических характеристик возможных мезофаз в новых композициях карбоксилатов меди, например, в смазочных композициях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аكوпова О.Б., Лапшин В.Б., Терентьев В.В., Богданов В.С. Карбоксилаты меди. Моделирование, синтез, мезоморфизм и трибологические свойства // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 2 (40). С. 20–28.
2. Мирная Т.А., Токменко И.И., Яремчук Г.Г., Пономаренко А.А. Синтез, строение и некоторые свойства изоалклатеров 3d-переходных металлов // Украинский химический журнал. 2009. Т. 75. № 1. С. 16–19.
3. Терентьев В.В., Аكوпова О.Б., Телегин И.А., Боброва Н.В. Повышение надежности сельскохозяйственной техники за счет использования пластичных смазочных материалов с мезогенными присадками–карбоксилатами меди // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14. № 4. С. 97–102.
4. Эме Ф. Диэлектрические измерения. Москва. Издательство “Химия”, 1967. 224 с.
5. Programmable Automatic RCL Meter PM 6306. User manual. FLUKE. 1996 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.download-service-manuals.com/en/manual.php?file=Fluke-4810.pdf>.

6. Ramos Moita M.F., Duarte M.L.T.S. and Fausto R. An Infrared Spectroscopic Study of Crystalline Cooper (II) Propionate and Butyrate // Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication. 1994. Vol. 27. N 10. P. 1421–1430.

REFERENCES

1. Akopova O.B., Lapshin V.B., Terentyev V.V., Bogdanov V.S. Copper(II) carboxylates. Simulation, synthesis, mesomorphism and tribological properties // Liq. Cryst. and their Appl. 2012. V. 2. № 40. P. 20–28.
2. Mirnaya T.A., Tokmenko I.I., Yaremchuk G.G., Ponomarenko A.A. Synthesis, structure and some properties of isovalerates of 3d-transition metals // Ukr. Khim. Zh. 2009. V. 75. № 5. P. 40–44 (in Russ.).
3. Terentyev V.V., Akopova O.B., Telegin I.A., Bobrova N.V. Increasing reliability of agricultural machinery by using plastic lubricant additives with mesogenic copper carboxylates // Liq. Cryst. and their Appl. 2014. V. 14. № 4. P. 97–102.
4. Éme F., Dielectric Measurements. [Russian translation] Moscow. Khimiya, 1967. 224 p. (Oehme F. Dielectrische messmethoden. Weinheim. "Verlag Chemie GmbH", 1967.)
5. Programmable Automatic RCL Meter PM 6306. User manual. FLUKE. 1996. Available at: <http://www.download-service-manuals.com/en/manual.php?file=Fluke-4810.pdf>.
6. Ramos Moita M.F., Duarte M.L.T.S. and Fausto R. An Infrared Spectroscopic Study of Crystalline Cooper (II) Propionate and Butyrate // Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication. 1994. Vol. 27. N 10. P. 1421–1430.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ельникова Лилия Вячеславовна – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории физической химии Института теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова – НИЦ «Курчатовский институт»;
e-mail: elnikova@itep.ru;

Пономаренко Анатолий Тихонович – доктор химических наук, профессор, действительный член Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова, главный научный сотрудник Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН;
e-mail: anapon@ispm.ru;

Шевченко Виталий Георгиевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН;
e-mail: shev@ispm.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Liliia V. Elnikova – PhD in Physics and Mathematics, researcher of the laboratory of physical chemistry, Alikhanov Institute for Theoretical and Experimental Physics -NSC Kurchatov Institute;
e-mail: elnikova@itep.ru;

Anatoliy T. Ponomarenko – Doctor in chemical science, Chief researcher of Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences;
e-mail: anapon@ispm.ru;

Vitaliy G. Shevchenko – Doctor in Chemical Science, Leading researcher of NS Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences;
e-mail: shev@ispm.ru

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Ельникова Л.В., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. Диэлектрические характеристики растворов карбоксилатов меди в толуоле // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. 2017. № 4. С. 95-102.

DOI: 10.18384/2310-7251-2017-4-95-102

FOR CITATION

Elnikova L.V., Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G. Dielectric characteristics of toluene solutions of cooper carboxylates. In: *Bulletin of Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*, 2017. no. 4, pp. 95–102.

DOI: 10.18384/2310-7251-2017-4-95-102