

**Ю. Г. Галяметдинов, А. А. Князев,  
Н. М. Селиванова**

# **МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ**

Монография



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

Ю. Г. Галяметдинов, А. А. Князев, Н. М. Селиванова

# МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Монография

Казань  
Издательство КНИТУ  
2018

УДК 544.6  
ББК 24.5я73  
Г17

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Казанского национального исследовательского технологического университета*

*Рецензенты:*

*д-р хим. наук, проф. Б. Н. Соломонов  
д-р хим. наук, проф. А. А. Бухараев*

**Галяметдинов Ю. Г.**

**Г17** Металлсодержащие жидкие кристаллы : монография / Ю. Г. Галяметдинов, А. А. Князев, Н. М. Селиванова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2018. – 268 с.

ISBN 978-5-7882-2412-1

Рассмотрены вопросы становления и развития относительно нового класса жидкокристаллических соединений, содержащих в своей структуре ион металла. Представлены работы, сыгравшие ключевую роль при формировании основных направлений в области металломезогенов.

Предназначена для бакалавров, магистров технологических специальностей, изучающих дисциплины «Физическая химия», «Дополнительные главы физической химии».

Подготовлена на кафедре физической и коллоидной химии.

**УДК 544.6  
ББК 24.5я73**

*Подготовка к публикации выполнена при поддержке  
гранта РНФ 18-13-00112*

ISBN 978-5-7882-2412-1

© Галяметдинов Ю. Г., Князев А. А.,  
Селиванова Н. М., 2018

© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2018

## Содержание

От авторов .....	6
Введение .....	9
1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ И МЕТАЛЛОМЕЗОГЕНАХ, МЕТАЛЛОМЕЗОГЕНЫ .....	11
2. МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И РАЗВИТИЕ .....	17
2.1. Жидкокристаллические координационные соединения. Достижения и перспективы .....	17
2.2. Металломезогены – становление и развитие .....	21
3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕРВЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА, АМИНОВИНИЛКЕТОНАМИ И ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕРРОЦЕНА. ОТ СМЕКТИКОВ К НЕМАТИКАМ .....	43
3.1. Жидкокристаллические комплексы оснований Шиффа с медью....	43
3.2. Парамагнитный жидкокристаллический металлокомплекс, образующий нематическую мезофазу .....	46
3.3. Жидкокристаллические и электрохимические свойства некоторых азометиннов и их комплексов с медью(II) .....	47
3.4. Молекулярное строение и структурная организация фазовых состояний мезогенных комплексов гомологического ряда N-(4-алкоксифенил)-4-гептилоксисалицилаллиминатов меди(II) по данным ЭПР .....	51
3.5. Влияние геометрии хелатного узла на проявление жидкокристаллических свойств в комплексах переходных металлов с основанием Шиффа .....	57
3.6. Металломезоген с большой магнитной анизотропией .....	63
3.7. Строение кристаллических мезогенов. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле бис[4-(н-гептилокси)-N-(4'- метилфенил)-бензальдимино-2-олята]меди(2+) .....	65
3.8. Строение кристаллических предшественников мезофаз. Рентгеноструктурное исследование бис[4-(н-гептилокси)-N-(4'- метоксифенил)-бензальдимино -2-олята]никеля(2+) .....	72
3.9. Парамагнитный жидкокристаллический комплекс железа(III) с основанием Шиффа .....	77
3.10. Синтез жидкокристаллического парамагнитного комплекса меди с аминovinилкетонem и исследование строения его монокристалла и мезофазы .....	78
3.11. Комплексы жидкокристаллических o-гидроксиазосоединений с Cu(2+) и Pd(2+) .....	84

4. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА.....	95
4.1. Строение кристаллических мезогенов. Кристаллическая структура 1,1 – бис(4'-н-пропоксибензоил-4''-метилиденфеноксиазинометил)ферроцена .....	95
4.2. Жидкокристаллические комплексы $\text{Cu}^{\text{II}}$ и $\text{Pd}^{\text{II}}$ с немезогенным ферроценсодержащим $\beta$ -аминовинилкетонном .....	100
4.3. Ферроценсодержащие жидкие кристаллы .....	103
5. ТЕРМОТРОПНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ.....	113
5.1. Жидкокристаллические комплексы редкоземельных элементов с основанием Шиффа .....	113
5.2. Жидкокристаллические комплексы некоторых лантаноидов с немезогенным $\beta$ -аминовинилкетонном .....	113
5.3. Синтез жидкокристаллических комплексов лантаноидов и их двулучепреломление в магнитном поле .....	114
5.4. Синтез и мезогенные свойства некоторых азометиновых комплексов лантаноидов с алкилсульфатными анионами .....	118
5.5. Синтез жидкокристаллических аддуктов $\beta$ -дикетонатов лантаноидов с некоторыми основаниями Льюиса .....	121
5.6. Жидкокристаллический аддукт $\beta$ -дикетоната $\text{Eu}(\text{III})$ с 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридином .....	125
5.7. Новые нематогенные $\beta$ -дикетоны для синтеза лантанидомезогенов .....	126
5.8. Люминесцентные свойства нематических лантаноидсодержащих смесей .....	132
5.9. Анизотропия молекулярной магнитной восприимчивости мезогенных комплексов лантаноидов .....	138
5.10. Оптическая анизотропия жидкокристаллических комплексов лантаноидов .....	144
5.11. Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия.....	151
5.12. Синтез и люминесцентные свойства гибридных систем на основе жидкокристаллических комплексов тербия(III) и европия(III) .....	157
5.13. Механизмы диэлектрической поляризации в термотропных жидкокристаллических комплексах на основе лантаноидов .....	166
5.14. Сдвиг температуры перехода нематик - изотропная фаза в тонком слое металломезогенного комплекса .....	177
5.15. Влияние иона комплексообразователя на величину оптической анизотропии лантанидомезогенов .....	183
6. ЛИОТРОПНЫЕ МЕЗОФАЗЫ ПРОИЗВОДНЫХ ЛАНТАНОИДОВ .....	205
6.1. Лиотропные металломезогены на основе неионного сурфактанта и нитратов лантаноидов .....	205

6.2. Роль иона лантаноида при мицеллообразовании и самоорганизации лиотропных жидкокристаллических систем ....	210
6.3. Самодиффузия в лантансодержащей системе на основе неионного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях по данным ЯМР .....	218
6.4. Новый жидкокристаллический комплекс C <sub>12</sub> DMAO/La(III), обладающий нематической фазой .....	225
6.5. Фазовое поведение самоорганизующейся системы на основе монододецилового эфира декаэтиленгликоля в водно – деканольной среде .....	229
6.6. Инкапсулирование глобулярных молекул в структуру ламеллярных лантансодержащих мезофаз .....	238
7. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ .....	256
7.1. Комплексы меди с 4,4'-диалкокси-2-оксибензальанилином в качестве жидкокристаллических парамагнитных спиновых зондов и 4,4'-диалкокси-2-оксибензальанилины .....	256
7.2. Состав для изготовления угольно-пастового электрода для определения содержания цианид-ионов .....	256
7.3. Ферментативный электрод для определения концентрации тиохолиновых эфиров .....	257
7.4. Применение жидких кристаллов с гигантской диамагнитной анизотропией для изучения структуры доменов в магнитных материалах .....	257
7.5. Лиотропная жидкокристаллическая композиция .....	264
7.6. Трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дионо]- [1,10-фенантролин] европия в качестве люминесцентного материала .....	264
Заключение .....	267

## От авторов

Данная монография посвящена относительно новому и постоянно развивающейся направлению физической химии – созданию и исследованию металлсодержащих жидких кристаллов. Если про жидкие кристаллы написано множество обзоров и книг – имеется четырёхтомное академическое издание «Handbook of Liquid Crystal», освещающее большинство аспектов химии и физики жидких кристаллов с момента их открытия в 1886 году, то сведения про современные жидкие кристаллы, имеющие в своей структуре ион металла, весьма разрознены. Мы постарались восполнить этот пробел на основе наших исследований разнообразных по составу и свойствам соединений этого класса, опубликованных в русскоязычных журналах входящих в базу WoS. В монографии представлены результаты синтеза и экспериментальных исследований термотропных и лиотропных лантаноидсодержащих жидких кристаллов, рассмотрены некоторые теоретические работы в области магнетизма и оптики металломезогенов. Обобщены результаты изучения взаимосвязи строения новых металломезогенов с их надмолекулярной организацией и физико-химическими свойствами, в том числе полученных в течение последних десятилетий в Казанском национальном исследовательском технологическом университете. Рассмотрены некоторые результаты практического применения металлсодержащих жидких кристаллов в перспективных областях науки и техники. Структура монографии включает, в качестве введения в тему, обобщение основных работ авторов, далее приводятся описания опубликованных результатов исследований. Монография написана российскими специалистами в области металлсодержащих жидких кристаллов и адресована бакалаврам, магистрам, аспирантам, научным работникам, занимающимся физической химией и технологией жидкокристаллических материалов.

Целью представленной монографии является формирование у читателей комплексного понимания проблемы и уровня знаний достигнутых на современном этапе развития физико-химии металлсодержащих жидких кристаллов.





Галяметдинов Юрий  
Генадьевич

Научным редактором этой монографии является заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ), доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник КФТИ КНЦ РАН, Галяметдинов Юрий Генадьевич.

Галяметдинов Ю.Г. является признанным авторитетом в области синтеза и исследования свойств металлсодержащих жидких кристаллов среди мирового научного сообщества. Профессор Галяметдинов Ю.Г. являлся участником многих международных программ INTAS, ERASMUS, DFG-RFBR, работал в ряде стран и руководил грантами DAAD (Германия), NSF (США), ONRI (Япония). Является членом Программных комитетов международных симпозиумов по «Металломезогенам» и XIV Европейской конференции по жидким кристаллам в 1987 году, за работы в области металлсодержащих жидких кристаллов, был награжден почётным званием изобретателя СССР, а в 2009 году - званием Засуженного деятеля науки Республики Татарстан. В 2001 году ему была присуждена Госпремия Республики Татарстан за цикл работ «Создание магнитных жидких кристаллов» и в 2014 г. вручена медаль Фредерикса Международного Жидкокристаллического Общества. Член Редколлегии журнала (WoS, Scopus) «Liquid Crystals and Applications».

Работы профессора Ю.Г. Галяметдинова получили широкое как российское, так и международное признание: начиная с 1984 г. результаты его исследований 9 раз входили в Перечень достижений Академии Наук СССР и РАН, отмечались премиями, широко цитируются в обзорах отечественных и зарубежных ученых. Галяметдинов Ю.Г. является автором более 650 научных и научно-методических работ, многие из которых опубликованы в ведущих мировых изданиях в области химии, 3 авторских свидетельств СССР и 3 патентов РФ, 4 зарубежных патентов (Европатент, США, Канада, Япония). Ю.Г. Галяметдинов является соавтором, получившего официальный статус Министерства образования, учебника для вузов «Физическая химия» в 2 томах. Им подготовлены 18 кандидатов химических и физико-математических наук, 4 доктора химических наук в области физической и



коллоидной химии. Из них три докторские диссертации выполнены в области металломезогенов (А.А. Князев, Н.М. Селиванова и О.Н. Кадкин). Научные исследования под руководством Галяметдинова Ю.Г. и его учеников поддерживаются российскими грантами РФФИ, РНФ, Министерства образования.

Селиванова Наталья Михайловна, доктор химических наук, профессор, работает в Казанском национальном исследовательском технологическом университете с 1999 года. В 2002 году защитила кандидатскую диссертацию, а в 2014 году докторскую диссертацию по специальности 02.00.04-физическая химия. Область научных интересов – синтез и исследование физико-химических свойств лиотропных жидких кристаллов. Автор более 150 научных публикаций, монографии, учебных пособий. Селиванова Н.М. неоднократно проходила научные и научно-педагогические стажировки в Германии (2004, 2006, 2014), Бельгии (2007), Великобритании (2008, 2012), США (2013) и успешно внедряла приобретенный опыт в научную и педагогическую деятельность. Научные исследования поддерживаются грантами РФФИ, РНФ и Министерства образования.



Князев Андрей Александрович, доктор химических наук, профессор, работает в Казанском национальном исследовательском технологическом университете с 2001 года. В 2005 году защитил кандидатскую диссертацию на тему "Синтез и люминесцентные свойства жидкокристаллических аддуктов лантаноидов", а в 2012 году докторскую диссертацию на тему "Полифункциональные лантаноидсодержащие жидкие кристаллы" по специальности 02.00.04-физическая химия. Область научных интересов – синтез и исследование физико-химических свойств лантаноидсодержащих термотропных жидких кристаллов. Автор более 160 научных публикаций, патентов РФ и учебных пособий. Научные исследования поддерживаются грантами РФФИ, РНФ, Президента РФ и Минобрнауки РФ.



## Введение

Со времен открытия жидких кристаллов прошло 132 года, однако интерес к этому классу соединений продолжает неуклонно расти, что связано с их уникальными физико-химическими свойствами, обусловленными промежуточным термодинамическим состоянием между твердым кристаллическим и изотропным жидким.

Что такое жидкий кристалл? Современная наука дает следующее определение жидких кристаллов – это термодинамически устойчивые анизотропные фазы сильно коррелированных между собой анизотричных единиц, обладающих одно- и двумерным трансляционным и одно-, двух- и трехмерными ориентационным порядком. ЖК обладают структурной упорядоченностью и молекулярной подвижностью. Структурные единицы жидкокристаллической фазы представляют собой соединения с ярко выраженной геометрической анизотропией, обладающие жесткими и гибкими фрагментами. Если в твердом кристалле центры масс молекул образуют трехмерную трансляционную симметрию, то в жидкости такой трансляционный порядок отсутствует и имеется только некоторый ближний порядок в расположении центров масс молекул. В некоторых жидких кристаллах центры масс молекул располагаются в параллельных слоях или даже в узлах решетки, то есть наблюдается трансляционный порядок. Если молекулы вещества анизотропны, то в кристаллическом состоянии наряду с дальним порядком в расположении центров масс может существовать и дальний порядок в ориентации молекул. Наличие ориентационного порядка означает, что имеется определенное направление преимущественной ориентации молекул. Оба типа упорядочения исчезают в точке плавления. В случае жидких кристаллов при плавлении упорядоченность в расположении молекул исчезает или сильно уменьшается, но определенная степень ориентационного упорядочения в расположении длинных осей молекул сохраняется.

Современная классификация отражает общую картину веществ, образующих жидкие кристаллы, разделяя их на низкомолекулярные и высокомолекулярные, включая деление на различные лиотропные и термотропные жидкокристаллические фазы, используя элементы симметрии и степень порядка (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Классификация жидких кристаллов

Жидкие кристаллы можно классифицировать по следующим принципам:

1. По методу получения: термотропные (с последовательностью фаз, изменяющихся с температурой и давлением), лиотропные (с изменением молекулярной концентрации вещества в воде или других растворителях), карбонизированные (с изменением степени полимеризации при нагреве) и более редкие, например, с формированием цепочных структур из неорганических веществ.

2. По форме молекул: палочкообразные или каламитические, дискотические, бананообразные или изогнутые, дендритные и т. д.

3. По оптическим свойствам: одноосные, двуосные, оптически активные.

4. По химическим классам: бифенилы, основания Шиффа, пиримидины, толаны, азобензолы и другие, не столь популярные.

5. По симметрии фаз, которая определяет ключевые свойства жидких кристаллов.

## 1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ И МЕТАЛЛОМЕЗОГЕНАХ, МЕТАЛЛОМЕЗОГЕНЫ

Металломезогены, комплексы металлов с органическими лигандами, проявляющие жидкокристаллические (мезоморфные) свойства, сочетают разнообразие координационной химии металлов с необычными физическими свойствами, проявляемыми жидкими кристаллами. В настоящее время были получены термотропные металломезогены на основе многих металлов, в том числе представителей s-, p-, d- и даже f-элементов. Известны как стержнеобразные (каламитные), так и дискообразные (дискотические) термотропные металломезогены, а также примеры всех основных типов мезофаз. Используются большое количество разнообразных лигандов: монодентатные (4-замещенные пиридины), бидентатные ( $\beta$ -дикетоны, дитиолены, карбоксилаты, циклометаллированные ароматические амины) или полидентатные (фталоцианины, порфирины). Как и в случае органических мезогенов, в определении характера проявляемой мезофазы важную роль играет молекулярная форма комплекса и межмолекулярные силы, то есть лиганды. Главным требованием для металломезогена является жесткая сердцевина, обычно ненасыщенная и имеющая форму стержня или диска, имеющая несколько длинных хвостов углеводородов. Атом металла обычно находится в центре тяжести молекулы или вблизи нее. В некоторых случаях лиганды сами по себе являются мезогенными, но это не является обязательным требованием. Наличие одного или нескольких металлов открывает множество интересных возможностей: новые формы, сложно генерируемые органическими соединениями, и, следовательно, проявляются новые свойства. Включение металлов d-блока приносит с собой такие особенности, как цвет и парамагнетизм. Интересные свойства возникают из-за большой и поляризуемой концентрации электронной плотности, которой обладает каждый атом металла, поскольку молекулярная поляризуемость является ключевым фактором в определении того, образует ли молекула жидкие кристаллы. Основным требованием для металломезогенов для поиска приложений в устройствах новых технологий является то, что связи металл-лиганд являются сильными и инертными, а комплексы стабильными; это может быть достигнуто, например, с помощью хелатирующих лигандов и 5d металлов.

В настоящее время координационные соединения являются самой многочисленной и наиболее детально исследованной группой



металлсодержащих жидкокристаллических веществ. Их поведение сходно с поведением классических органических жидких кристаллов, так как они имеют молекулярную природу. Поэтому очевидно, что свойства металломезогенов, в первом приближении, определяются природой лиганда, отвечающей за геометрическую форму молекулы образующегося комплекса, а также силами межмолекулярного взаимодействия. Требования к конструкции молекул или ионов, выполнение которых обеспечивает анизотропию их свойств (в первую очередь – поляризуемости), достаточную для сохранения частицами ориентационного дальнего порядка после плавления вещества схожи и для обычных ЖК и для координационных соединений.

Первый металлсодержащий жидкий кристалл был получен Форлендером в 1910 году. Он обнаружил, что карбоксилаты щелочных металлов,  $R(CH)_nCOONa$ , образуют классические ламелярные фазы, характерные для мыла [1]. В 1923 году Форлендер также обнаружил, что металлоорганические комплексы ртути следующей структуры (рис. 1.2) образуют смектические фазы [2].

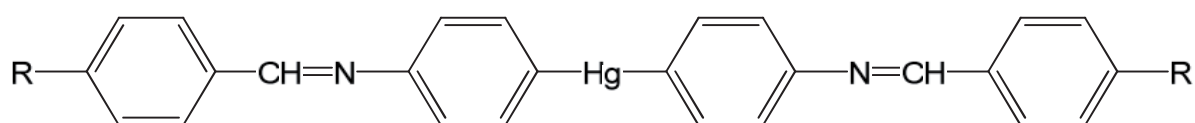


Рис. 1.2. Структура одного из первых металломезогенов

Между 1959 и 1961 годами Скоулиос и Луцатти охарактеризовали щелочные и щелочноземельные соли карбоновых кислот и показали, что они обладают большим разнообразием организационных типов: ламелярным, лентоподобным и цилиндрическим [3]. Смектические ферроценсодержащие основания Шиффа (рис. 1.3), синтезированные Мальтете и Билард в 1976 году, стали первыми хорошо охарактеризованными металломезогенами [4]. Они обладали в зависимости от структуры монотропной или энантиотропной мезофазой нематического типа. Так же как и все известные ранее жидкие кристаллы, полученные соединения были диамагнитны.

Первыми исследователями, посвятившими себя целенаправленному поиску и исследованию жидкокристаллических материалов, были Жиру и Мюллер-Вестерхофф, которые в 1977 году сообщили о мезогенных никелевых и платиновых дитиоленах. Эта работа заложила основы для изучения мезогенов, содержащих элементы d-блока, и отметила практическое начало интереса к предмету. С этого времени

многие исследователи занялись исследованием ЖК на основе комплексных соединений металлов, и было синтезировано много новых типов металломезогенов.

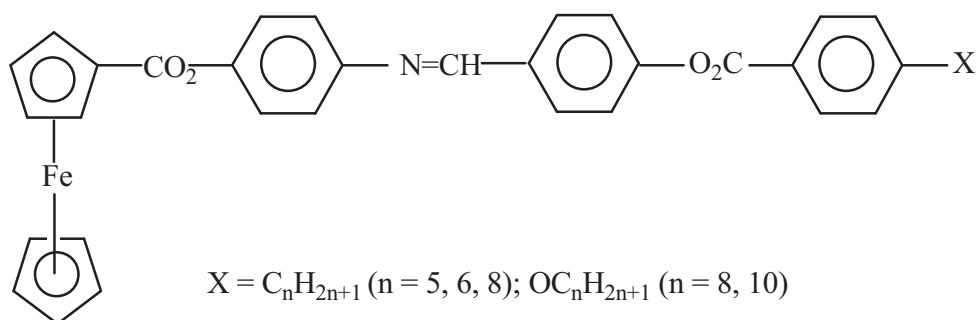


Рис. 1.3. Ферроценсодержащий жидкий кристалл

Первые попытки синтеза металломезогенов были направлены на получение вытянутых палочкообразных или дископодобных молекул. Для обеспечения такого рода геометрии молекулы использовалось сочетание моно- или бидентатных лигандов и металлов, образующих линейные или плоские квадратные координационные связи. В качестве иона металла применялись в основном родий(I), иридий(I), никель(II), медь(II), палладий(II), платина(II) или серебро(II).

Позже в 1981 г. Жиру были описаны первые парамагнитные координационные соединения меди с (n-алкилбензоил)-метанатами имеющими дискотическую мезофазу [5]. Комплексы были синтезированы с целью введения парамагнитного центра в молекулу жидкого кристалла и обладали смектической С фазой с температурами 105 – 185°C. В дальнейших работах группой этих исследователей описан синтез комплексов Ni(II), Pd(II), Pt(II) с тем же лигандом с различной длиной концевой углеродной цепи  $n = 4 - 10$ . При этом комплексы палладия оказались немезоморфными, а остальные комплексы (Ni(II), Pt(II)) проявляли нематическую (низшие гомологи) и смектическую фазу С (высшие гомологи). Отсутствие мезогенных свойств у комплекса палладия, в отличие от Ni и Pt комплексов, авторы связали с димеризацией за счет взаимодействия металл-металл, которое превалирует над дисперсионными взаимодействиями [6].

Другой класс металломезогенных структур - β-дикетонатные комплексы. Впервые мезоморфизм соединений данного класса были обнаружены методом ДСК в комплексах палладия [7], молекулы которых имеют стержнеобразную структуру.

Значительно более перспективными мезогенами оказались комплексы меди (II), в которых  $\beta$  - дикетонатные лиганды имеют по два фенильных радикала с одинаковыми или различными концевыми заместителями в пароположении (рис. 1.4).

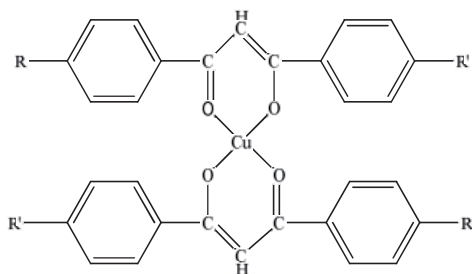


Рис. 1.4. Жидкокристаллический комплекс меди (II) с  $\beta$  - дикетонатными лигандами

Комплексы такого типа склонны к образованию высокоупорядоченных дискотических фаз. Комплексы  $\beta$ -дикетонатов с одинаковыми заместителями у фенильных радикалов имеют несколько более высокие температуры плавления и просветления чем те же комплексы с различными заместителями. Также установлено, что мезогенные комплексы с алкильными концевыми заместителями обладают более широкой областью существования мезофазы, чем комплексы с алкоксильными заместителями [8].

Обширный класс металломезогенных структур представляют комплексы металлов с основаниями Шиффа. Впервые синтез таких соединений был проведен в КФТИ, где получены медные комплексы структуры (рис. 1.5). Описанные соединения проявляют смектический мезоморфизм.

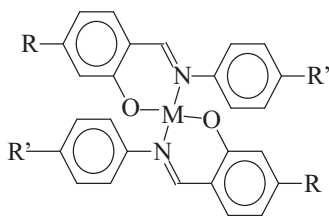


Рис. 1.5. Жидкокристаллический комплекс меди (II) с основаниями Шиффа,  $M = Cu^{2+}$ ,  $R = OC_7H_{15}$ ,  $R' = H, F, CH_3, OC_nH_{2n+1}$  ( $n = 1 - 8$ )

В серии работ [9,10] описаны комплексы с основаниями Шиффа следующей структуры (рис. 1.6).



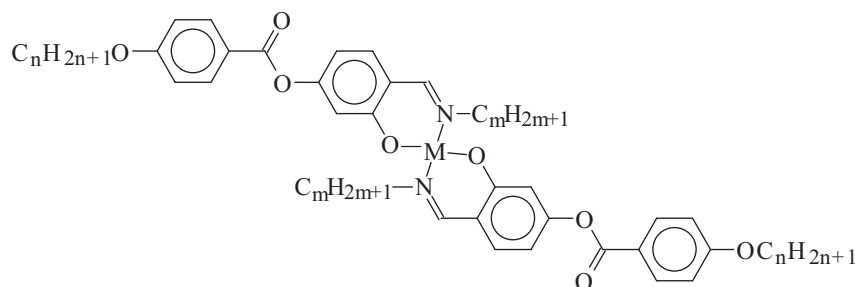


Рис. 1.6. Жидкокристаллический комплекс металлов с основаниями Шиффа

Комплексы с  $m = 1$  и  $n = 6 - 14$  проявляют энантиотропный мезоморфизм. Члены гомологического ряда с  $n = 6 - 9$  обладают только нематической фазой, с  $n = 9 - 13$  - как смектической, так и нематической, с  $n = 14$  - только смектической С. Во всех смектиках обнаружены твердокристаллические полиморфные переходы.

В настоящее время интенсивно ведутся работы по синтезу металломезогенов и идентификации типа образующихся ими мезофаз. Для этих целей используется обычно поляризационная оптическая микроскопия, реже – калориметрия и рентгенофазовый анализ. Работы по изучению структуры и свойств металломезогенов, а в частности, тех, которые отличают их от соответствующих органических ЖК, пока еще редки. Так как существенные отличия металломезогенов от обычных жидких кристаллов связаны, прежде всего, с высокой и легкополяризуемой электронной плотностью, вносимой в молекулу ЖК атомом металла, наиболее актуальными задачами в этой области становятся изучение электронных и магнитных свойств атомов металла в молекуле, его координационного состояния, внутри- и межмолекулярных взаимодействий, динамики атомных и молекулярных движений в металломезогенах при различных температурах.

Так как выбор металла предопределяет геометрические характеристики молекулы, то разделить известные металлсодержащие жидкие кристаллы можно на следующие группы:

1. Металлоцены
2. Макроциклические металломезогены
3. Металломезогены с монодентатными, бидентатными и полидентатными лигандами
4. Лантаноидсодержащие металломезогены
5. Металломезогены ионной природы
6. Лиотропные металломезогены
7. Полимерные металломезогены

## Список литературы

1. Vorländer, D. Verhalten der salze organischer säuren beim schmelzen / D. Vorlander // European Journal of Inorganic Chem.– 1910. – V. 43. – №3. – P. 3120-3135.
2. Vorländer, D. Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinen Flüssigkeiten / D. Vorlander // Zeitschrift für Phys. Chemie.– 1923. – V. 105. – I. 1. – P. 211-254.
3. Skoulios, A. Amphiphiles: organisation et diagrammes de phases / A. Skoulios // Annales de Physiq.– 1978. – V. 3. – P. 421-450.
4. Malthete, J. Mesomorphic derivatives of ferrocene / J. Malthete, J.Billard // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1976. – V. 34. – № . 5. – P. 117-121.
5. Giroud, A.M. Mesomorphic transition metal complexes / A.M. Giroud, U.T. Mueller-westewoff // Molec. crystals and liquid crystals. – 1977. – V. 41. – №1. – P. 11-13.
6. Giroud-Godquin, A.M. Metallomesogens: metal complexes in organized fluid phases / A.M. Giroud-Godquin, P.M. Maitlis // Angew. chemie internat edition. – 1991. – V. 30. – №4. – P. 375-402.
7. Bulkin, B.J. Synthesis and thermal properties of a possibility mesomorphic palladium chelate / B.J. Bulkin, R. Rose, A. Santoro // Mol. cryst. liquid cryst. – 1977. – V.43. – P. 53-58.
8. Галяметдинов, Ю.Г. Жидкокристаллические комплексы некоторых переходных металлов с  $\beta$ -аминовинилкетонem / Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, И.В. Овчинников // ЖОХ. – 1991. – Т. 61. – №1. – С. 234–237.
9. Giroud-Goquin, A.M. Metallomesogens: Metal complexes in organized fluid phases / A.M. Giroud-Goquin, J. Billard // Angew. chem. int. ed. engl. – 1991. – V.30. – P. 375-402.
10. Bulkin, B.J. Synthesis and thermal properties of a possibility mesomorphic palladium chelate / B.J. Bulkin, R. Rose, A. Santoro// Mol. cryst. liquid cryst. - 1977. – V.43. – P. 53-58.

## **2. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И РАЗВИТИЕ**

### **2.1. Жидкокристаллические координационные соединения. Достижения и перспективы<sup>1</sup>**

Жидкокристаллические координационные соединения — новая междисциплинарная область, исторически возникшая на стыке химии координационных соединений и химии жидких кристаллов.

Жидкокристаллическое состояние — термодинамически устойчивое состояние конденсированной молекулярной системы, обладающее свойствами как жидкости (текучесть), так и твердого тела (анизотропия физических свойств). Часто эту фазу, промежуточную между изотропной жидкой и кристаллической, называют мезофазой, а также анизотропной жидкостью, принимая во внимание анизотропию физических свойств, обусловленную спонтанным ориентационным порядком молекул в жидкокристаллической фазе.

Способность мезофазы откликаться на слабые внешние воздействия и связанная с малыми энергетическими затратами легкость управления анизотропными свойствами такой системы находят широкое практическое применение. До недавнего времени были известны лишь жидкие кристаллы, образованные удлинёнными органическими молекулами, и только с начала 80-х годов развернулась активная целенаправленная работа по синтезу металломезогенов, т.е. координационных и металлоорганических соединений, обладающих мезофазой.

Координационная химия привнесла в жидкокристаллическую тематику понятие атома металла-комплексобразователя и обогатила эту область разнообразием геометрического строения металло-мезогенов, магнитными свойствами, повышенной электронной поляризуемостью и нелинейными оптическими свойствами, а также возможностью синтеза мезогенных комплексов из немезогенных фрагментов (лигандов) и более эффективного исследования жидкокристаллического состояния различными физическими методами (ЭПР-, ЯГР-спектроскопией и другими). В то же время благодаря жидкокристаллическим свойствам координационные соединения приобретают в мезофазе принципиально новые коллективные свойства, сочетающи-

---

<sup>1</sup> *Журнал Координационной Химии, 1996, Т. 22, №5, С. 314-316.*  
И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов

еся с высокой лабильностью системы по отношению к внешним воздействиям. Кроме того, часто оказывается возможным формирование через мезофазу желаемой надмолекулярной организации комплексов, сохраняющейся и в твердом состоянии.

В настоящее время металломезогены – это быстро развивающаяся область исследований, по которой опубликованы сотни статей, например [1, 2], проведены четыре международных симпозиума.

Металломезогены, как и обычные органические мезогены могут проявлять и термотропный (при изменении температуры) и лиотропный (при изменении концентрации раствора) мезоморфизм. По типу химических связей они классифицируются на координационные, металлоорганические и солевые. По форме молекулярных структурных единиц иногда различают каламитики (палочкообразные) и дискотики (дисковые). В дальнейшем в основном будет идти речь о термотропных координационных соединениях, способных обладать нематической (N), смектической ( $S_A$ ,  $S_C$ ) и дискотической (D) фазами.

В настоящее время получены мезогенные координационные соединения с большей частью атомов металлов  $3d$  – переходной группы и группы редких земель, а также с некоторыми атомами металлов  $4d$ - и  $5d$ -переходных групп. В качестве лигандов использовались: производные салицилальдиминов и азобензолов, замещенные  $\beta$ -дикетоны, фталоцианины и порфирины, замещенные цианобифинилы, пиридины и дитиолы. На рис. 2.1 представлено строение мезогенного комплекса меди, имеющего  $S_A$ - фазу в интервале температур 129 - 140°C.

Интересным представляется сравнение жидкокристаллических свойств (типов мезофаз, температурных интервалов их существования, значений термодинамических параметров фазовых переходов) комплекса и лиганда, участвующего в образовании комплекса, если лиганд сам обладает мезогенными свойствами. Как правило, температуры и энтальпии фазовых переходов в комплексах выше и интервал существования мезофазы уже по сравнению с лигандами. В комплексах часто наблюдается изменение типа мезофазы в сторону упорядоченной, однако имеются случаи отклонения от этих тенденций, что находит естественное объяснение.

Форма индивидуального комплекса (цилиндрическая, квазиоктаэдрическая – пропеллеобразная, планкообразная, раскрытой книги и другие) имеет решающее значение как для самого факта существования мезоморфизма, так и способа упаковки молекул, определяющего тип мезофазы. Так, в случае *бис* – хелатных комплексов сравнительно

плоский координационный узел удовлетворяет условиям анизотропии молекулы в целом, в то время как тетраэдрическая форма координационного узла не удовлетворяет этому условию и, следовательно, не способствует образованию жидко-кристаллического состояния. Действительно [4], плоские комплексы Cu(II), VO(II), Pd(II) образуют, а тетраэдрические комплексы Zn(II), Co(II) и Ni(II) с теми же лигандами не образуют мезофазу. Комплексы Ni(II) и Cu(II) с лабильными координационными полиэдрами могут проявлять или не проявлять мезоморфизм в зависимости от геометрии хелатного узла. В известном смысле можно сказать, что ион металла управляет через конфигурацию хелатного узла жидкокристаллическим поведением комплексов. Геометрия координационного узла может и не иметь решающего значения, если реализуется ситуация «продольной сшивки» атомом металла органических лигандов в отличие от рассмотренного выше варианта (рис. 2.1) «поперечной сшивки».

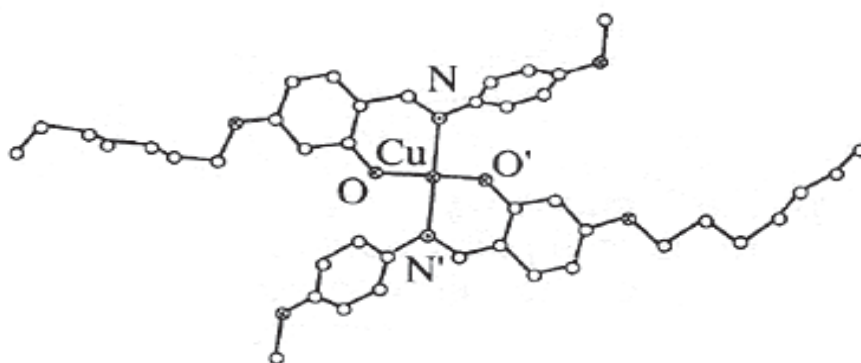


Рис. 2.1. Строение мезогенного комплекса меди(II)

Строение, способ упаковки многих мезогенных комплексов и расчет энергии их межмолекулярных взаимодействий в кристаллической фазе рассмотрены в [3]. Главный итог этих исследований, помимо конкретных сведений о структуре и упаковке молекул в кристаллической фазе, состоит в том, что наблюдается отчетливая корреляция между организацией молекул в мезофазе и строением предшествующей ей кристаллической фазы.

Над синтезом и исследованием металломезогенов работают в настоящее время многие лаборатории практически всех развитых стран мира. Нами впервые выдвинуты и реализованы идеи, оказавшие влияние [1, 2] на становление и развитие этой области, в частности:



- в качестве лигандов для получения металломезогенов предложены замещенные основания Шиффа – наиболее популярный на сегодня класс лигандов в синтезе металломезогенов;

- получены первые парамагнитные смектики [3] и нематики [4];

- показана принципиальная возможность существования металломезогенов с неплоским (пирамидальным) строением координационного узла;

- продемонстрирована определяющая роль геометрии хелатного узла для проявления мезоморфизма в металломезогенах;

- получен первый высокоспиновый ( $S=5/2$ ) термотропный металломезоген – мезогенный комплекс с атомом Fe(III);

- синтезированы полиядерные (гомо- и гетероядерные) мезогенные комплексы с металлосодержащим лигандом в том, числе имеющие в своем составе 6 атомов железа [5];

- развит метод ЭПР-исследования парамагнитных смектиков по данным ЭПР. Обнаружена низкосимметричная смектическая фаза [6];

- созданы первые жидкокристаллические каламитики с ионами редкоземельных элементов. Обнаружена рекордная для жидких кристаллов магнитная анизотропия некоторых из этих комплексов [7].

Создание магнитных (парамагнитных) жидкокристаллических координационных соединений открывает большие перспективы для научного исследования жидкокристаллического состояния вследствие уникальной чувствительности к межмолекулярным взаимодействиям прямого метода изучения этих объектов – ЭПР.

Ориентационное поведение парамагнитных металломезогенов в магнитном поле отличается большим разнообразием и во многих случаях основано на конкуренции между диамагнитной и парамагнитной анизотропией комплекса.

Для практического применения особенно важно иметь жидкий кристалл с большой величиной магнитной анизотропии, поскольку именно она определяет ориентационное поведение мезофазы во внешнем магнитном поле. Синтез парамагнитных мезогенных редкоземельных соединений с магнитной анизотропией, превышающей на два порядка таковую для известных в настоящее время жидких кристаллов, является серьезным стимулом для развития магнитооптики жидких кристаллов.

Известно, что основную роль в формировании жидкокристаллического состояния играют дисперсионные силы и силы, обусловленные стерическим межмолекулярным отталкиванием. Однако сла-

бые специфические межмолекулярные взаимодействия (донорно-акцепторные, водородная связь, небольшое изменение стерических факторов за счет факторов за счет оптически активных фрагментов) могут существенно сказываться на физических характеристиках металломезогенов, определяя, например, ферроэлектрические (сегнетоэлектрические) свойства, активно используемые на практике.

Перспективы развития направления связаны прежде всего с расширением класса мезогенных координационных соединений. Обнадеживают первые успехи получения жидкокристаллических полимеров, координированных ионами металлов, использования мезогенных комплексов в хроматографии, сенсорных устройствах, каталитических системах. Требования практического применения выдвигают задачи создания жидкокристаллических координационных соединений с рекордными ферроэлектрическими, магнитными, нелинейными оптическими свойствами, обладающих приемлемыми температурными интервалами существования мезофазы и вязкостью. Достижения последних лет вселяют уверенность в успешном решении этих задач.

## 2.2. Металломезогены – становление и развитие<sup>2</sup>

В кратком обзоре рассмотрены этапы развития исследований в области металломезогенов Казанскими химиками и физиками. Представлены современные данные о получении и применении металлосодержащих лиотропных и термотропных жидких кристаллов на основе ионов лантаноидов(III). Изложены последние данные о координационных мезогенных соединениях со спин-переменными свойствами.

Междисциплинарное научное направление «металломезогены», возникшее на стыке физики жидких кристаллов, координационной и органической химии, обогатило возможности жидких кристаллов необычными электрическими, оптическими и магнитными свойствами мезофаз, обязанных наличию атома металла в составе мезогенной молекулы. Наиболее подробно одни из первых металломезогенов описаны в работе D.Vorlander [8].

В настоящее время синтезом и исследованием металломезогенов занимаются многие лаборатории практически всех развитых стран

---

<sup>2</sup> *Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2015, №4, С. 6-20.*

*Ю.Г. Галяметдинов, А.А. Князев, Н.М. Селиванова*



мира [9-14]. Заметное влияние на становление и развитие этой области оказали идеи, выдвинутые и реализованные химической группой Казанского физико-технического института КНЦ РАН и Казанского Национального Исследовательского Технологического Университета. На первом этапе исследования в качестве лигандов для получения металломезогенов были предложены замещенные основания Шиффа. На их основе получены первые парамагнитные смектики [15] и нематики [16]. Показана принципиальная возможность существования металломезогенов с неплоским (пирамидальным) строением координационного узла [17]. Продемонстрирована определяющая роль геометрии хелатного узла в появлении мезоморфизма в металломезогенах [18].

Получен первый высокоспиновый ( $S = 5/2$ ) термотропный жидкий кристалл-мезогенный комплекс с атомом Fe(III) [19]. Синтезированы полиядерные (гомо- и гетероядерные) мезогенные комплексы с металлсодержащим лигандом (производные ферроцена), в том числе нематики, имеющие в своем составе шесть атомов железа [20]. Работы по синтезу дали толчок развитию метода ЭПР для исследования парамагнитных металломезогенов [21].

Созданы первые жидкокристаллические каламитики с ионами редкоземельных элементов [22, 23]. Обнаружена рекордная для ЖК магнитная анизотропия некоторых из этих комплексов [24-27].

В ряду указанных основных задач, решалась проблема создания мезогенных комплексов  $3d$ -элементов с переменными спиновыми свойствами (высоко- и низкоспиновыми переходами), то есть поисковый синтез мультифункциональных систем, сочетающих жидкокристаллические и спин-переменные (spin-crossover) свойства.

Получение жидкокристаллических координационных соединений лантаноидов представляло сложную химическую проблему создания анизометричной молекулы ввиду высокого координационного числа ионов металла (обычно 8-9). Данная проблема впервые была решена в наших работах. Синтезированы мезогенные комплексы ряда лантаноидов состава  $L_3LnX_3$  с лигандами из класса азометиновых соединений (основания Шиффа) (рис. 2.2) и широким набором противоионов. Работы по исследованию строения и свойств ЖК лантаноидов позволили нам получить новые низкотемпературные соединения на основе нежидкокристаллического (немезогенного) и достаточно простого по структуре лиганда. Применение в качестве лиганда нежидкокристаллического соединения было впервые продемонстрировано в наших работах [27-30].

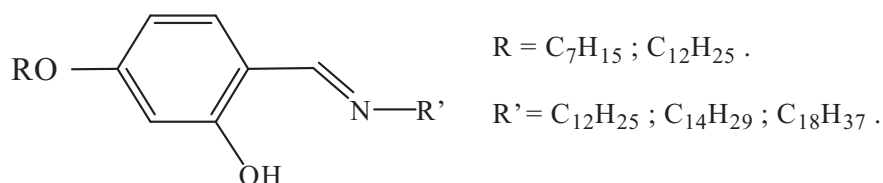


Рис. 2.2. Структура азометиновых лигандов L в составе комплексов лантаноидов вида  $L_3LnX_3$ , где  $X = Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $\Gamma$ ,  $C_kH_{2k+1}OSO_3^-$  ( $k = 2 - 9$ ),  $CHF_2(CF_2)_5CH_2OSO_3^-$ ,  $F(CF_2)_6CH_2OSO_3^-$

Мы изучили строение полученных соединений комплексом физико-химических методов. Определена структура соединений и предложена модель организации молекул комплексов в мезофазе (рис. 2.3).

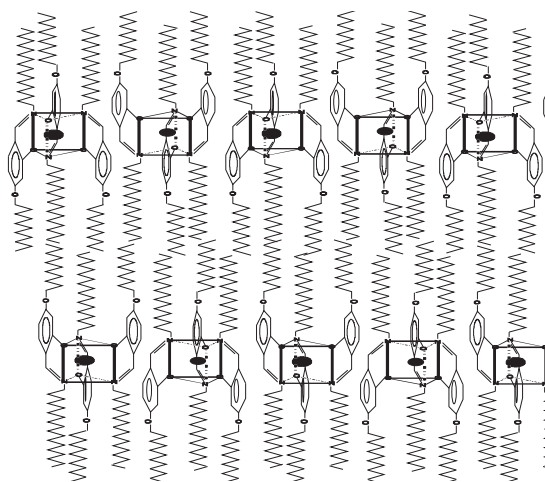


Рис. 2.3. Модель организации молекул комплексов в мезофазе

Структуры лигандов L и диамагнитного комплекса La(III) подтверждены данными  $^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР спектроскопии. Структура модельных немезогенных комплексов Dy(III), Nd(III), Tb(III) состава  $Ln(NO_3)_3$  установлена методом рентгеноструктурного анализа. Ближайшее окружение иона лантаноида содержит три атома кислорода нейтрального лиганда и шесть атомов кислорода нитратных групп. Ион редкоземельного элемента девятикоординирован (искаженная квадратная антипризма), при этом лиганд находится в цвиттер-ионной форме (атом водорода смещен к атому азота). Жидкокристаллические свойства (температуры и тепловые эффекты фазовых переходов, тип мезофазы) определялись с использованием поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Наиболее показательным свойством этих соединений является сильная зависимость температур фазовых переходов из кристалличес-

кой в смектическую фазу и из смектической в изотропную фазу от природы противоиона. Аналогичные результаты получены и для подобных комплексов других элементов лантаноидного ряда. Межмолекулярные взаимодействия (между молекулами комплексов), определяющие температуры фазовых переходов, зависят также от объема противоиона и подвижности его концевых групп. Об этом свидетельствует, например, зависимость температур фазовых переходов от длины алкильной цепи в алкилсульфатном противоионе комплексов тербия. Близкие результаты получены и для аналогичных комплексов Er(III). Таким образом, варьируя тип и длину алкильных цепочек в противоионе, удастся заметно снизить температуры фазовых переходов и вязкость смектических фаз лантаноидных мезогенных комплексов лантаноидов с основаниями Шиффа.

В наших экспериментах магнитная восприимчивость и ее анизотропия измерялись стандартным методом Фарадея с использованием магнитных весов в лаборатории профессора В. Хаазе (W. Haase, Darmstadt, TUD). Смектическая фаза, в отличие от нематической, обычно обладает большой вязкостью, поэтому ориентация макроскопических образцов во внешнем поле достигается, как правило, лишь при переходе изотропной фазы в смектическую при охлаждении и не происходит в мезофазе в цикле нагревания образца.

Типичные кривые изменения эффективного магнитного момента комплекса  $L_3Tb(NO_3)_2$  в области температур 300-480 К представлена на рис. 2.4.

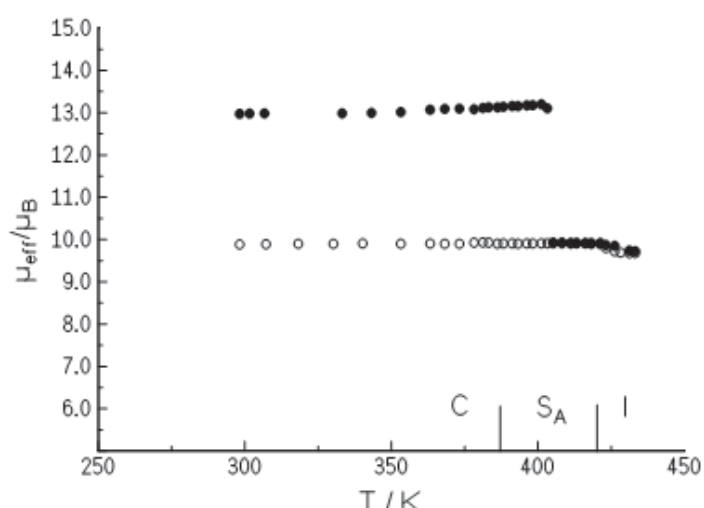


Рис.2.4. Изменение эффективного магнитного момента комплекса  $L_3Tb(NO_3)_2$  в области температур 300-480 К (○: нагрев, ●: охлаждение)

Наблюдаемая в эксперименте разность значений магнитной восприимчивости в ориентированной магнитным полем ( $\chi_{or}$ ) и неориентированной изотропной фазе ( $\chi_{is}$ ), приведенных к одинаковой температуре, связана с магнитной анизотропией соотношением:

$$\chi_{or} - \chi_{is} = 2 \cdot P(H) \cdot \Delta \chi / 3, \quad (2.1)$$

где  $P(H)$  — параметр ориентационного порядка системы в магнитном поле  $H$ :

$$P(H) = \langle 3 \cdot \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2, \quad (2.2)$$

здесь скобки  $\langle \rangle$  означают усреднение по всем углам  $\theta$ , образуемым направлениями директоров  $\bar{n}$  с магнитным полем  $H$ . Поскольку энергия домена  $W$  в магнитном поле пропорциональна ( $W_{\infty} - \Delta \chi \cdot H^2 \cdot \cos^2 \theta$ ), то в полностью ориентированной системе (монокристаллический образец)  $P(H) = 1$  при  $\Delta \chi > 0$ , либо  $P(H) = -1/2$  при  $\Delta \chi < 0$ ; в изотропном (неориентированном) образце  $P(H) = 0$ .

Как следует из представленной диаграммы (рис. 2.5), значения анизотропии магнитной восприимчивости некоторых лантаноидных мезофаз превышают в несколько сотен раз анизотропию обычных диамагнитных и парамагнитных (с  $3d$ -ионами) жидких кристаллов.

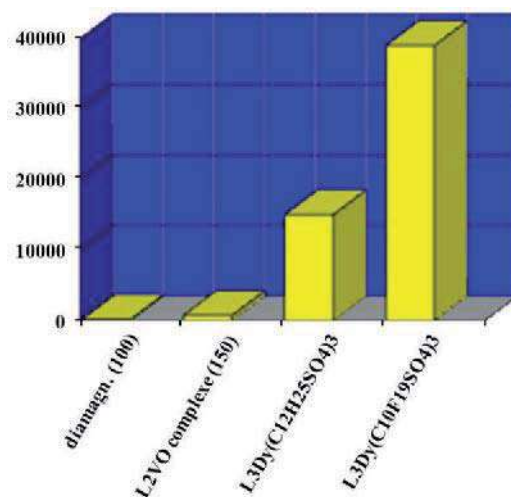


Рис. 2.5. Значения анизотропии магнитной восприимчивости некоторых лантаноидных мезофаз

Обнаруженное в наших экспериментах заметное различие величин магнитной анизотропии мезофаз лантаноидных комплексов с данным противоионом от длины его алкильной цепи можно связать с различием вязкости мезофаз этих соединений, хотя нельзя исключить

и фактор некоторого различия в координации противоионов к центральному иону.

Первые аддукты трис( $\beta$ -дикетонатов) лантаноидов с основаниями Льюиса (рис. 2.6), проявляющие жидкокристаллические свойства были получены в 2002 году [31] и проявляли они наиболее типичный для термотропных лантанидомезогенов смектический А мезоморфизм. Было показано влияние структуры лигандов на жидко-кристаллические и люминесцентные свойства лантанидомезогенов [32, 33]. Однако, наиболее интересными для исследований и тем более применения являются лантанидомезогены, обладающие нематической мезофазой [34, 35]. Большой интерес к нематическим мезофазам связан с тем, что в отличие от всех других типов мезофаз, она обладает наименьшей вязкостью. Это открывает более широкие возможности ориентации молекул жидкого кристалла с помощью ориентантов или слабых электрических и магнитных полей.

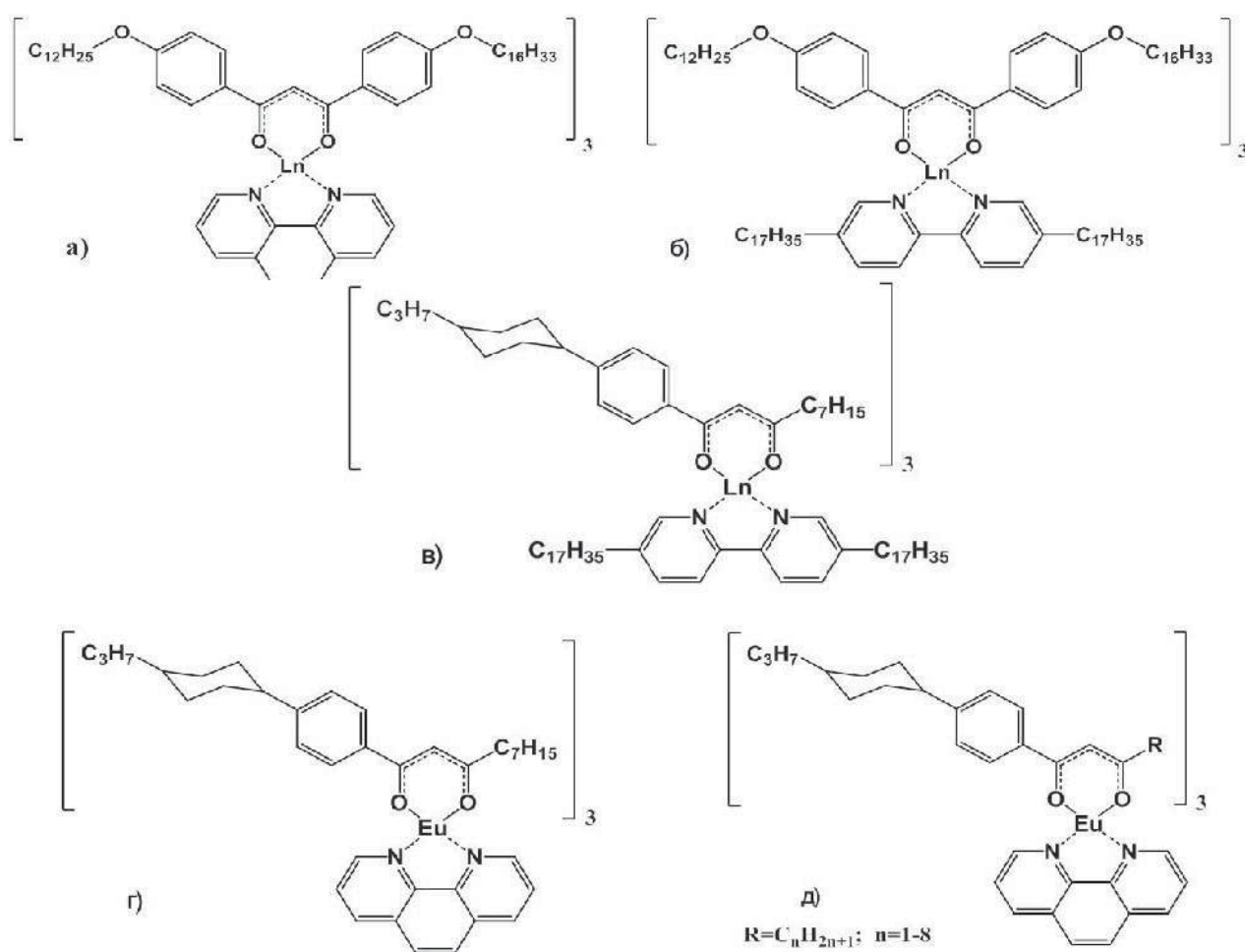


Рис. 2.6. Структуры некоторых мезогенных аддуктов трис( $\beta$ -дикетонатов) лантаноидов с основаниями Льюиса



К настоящему времени в литературе имеется только пять сообщений относительно удачных попыток синтеза нематических лантанидомезогенов [36-40]. Однако, свойства соединений описанных в первой цитируемой статье воспроизвести не удалось и было опубликовано официальное опровержение этих результатов [41]. В аддуктах, полученных в группе профессора Биннеманса [37, 38], жидкокристаллические свойства комплексам придавались за счет присоединения сложной нематогенной молекулы лиганда. Комплексы имели очень сложную структуру, узкие интервалы существования мезофазы, и что особенно затрудняло их дальнейшее изучение, обладали высокой температурой просветления при которой они разлагались. Работы с этими соединениями не имели продолжения.

В 2007 году нам впервые в мире удалось получить термостабильные нематические лантаноидсодержащие ЖК. Результаты по исследованию поляризованной люминесценции этих соединений были опубликованы в [39]. Важной особенностью полученных комплексов являлась их бифункциональность, а именно сочетание оптических свойств с регулируемой с помощью ориентации поляризацией излучения. То есть появлялась возможность управлять оптическими свойствами за счет ориентации образца, или, другими словами, менять дихроичное отношение за счет магнитных и электрических полей. Были установлены факторы, определяющие магнитное и ориентационное поведение парамагнитных аддуктов трис( $\beta$ -дикетонатов) лантаноидов в растворе и мезофазе [42].

Была показана возможность управления эффективностью люминесценции лантаноидов с помощью внешних магнитных полей [43]. Один из полученных лантанидомезогенов (рис. 2.6, г) был запатентован в 2013 году в качестве люминесцентного материала [44].

В 2014 году совместно с группой профессора Рюмцева впервые удалось определить знак и величину диэлектрической анизотропии нематических комплексов лантаноидов (рис. 2.6, д) [45].

К новым уникальным результатам, соответствующим мировому уровню, следует отнести показанную авторами возможность использования мезогенных комплексов лантаноидов в качестве фотостабильных материалов с управляемой с помощью лазера, обратимой люминесценцией (рис. 2.7) [46].

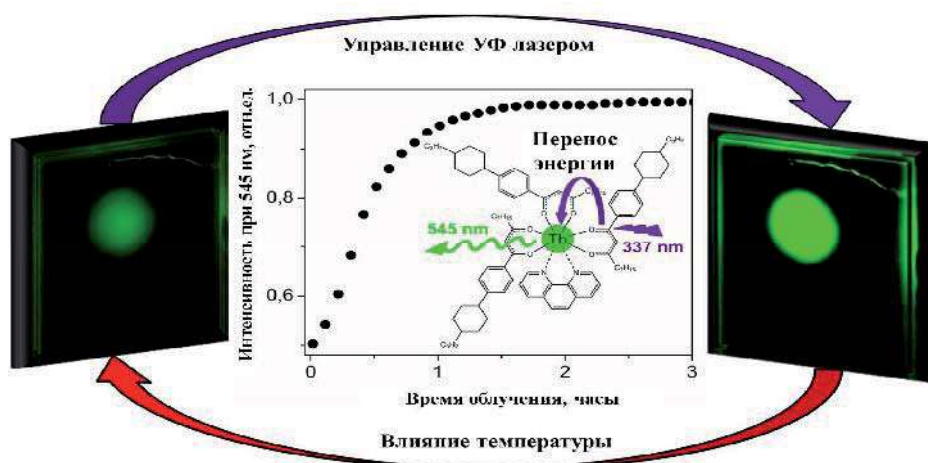


Рис. 2.7. Фотостабильные материалы на основе мезогенных комплексов лантаноидов с управляемой с помощью лазера обратимой люминесценцией

Последние исследования также показали, что оптическая анизотропия полученных лантаноидсодержащих ЖК на два порядка меньше анизотропии классических жидких кристаллов [43], что позволяет в перспективе их использовать в качестве оптических сред высокой прозрачности (рис. 2.8) [47].

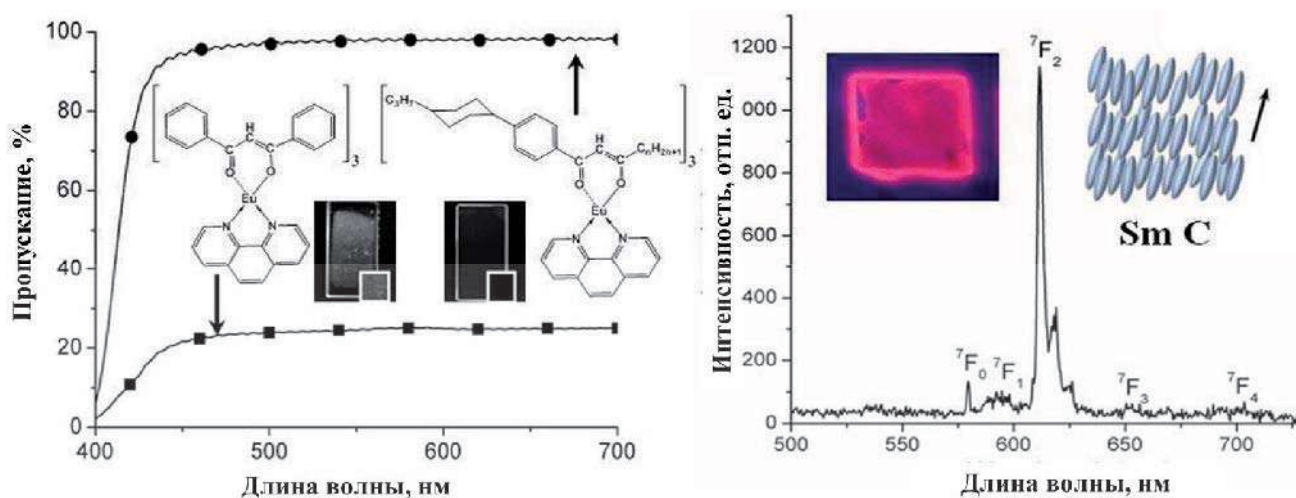


Рис. 2.8. Мезогенные комплексы лантаноидов в качестве оптических сред высокой прозрачности

В настоящее время ведутся работы по изучению возможности использования мезогенных комплексов лантаноидов в качестве компонентов полупроводниковых полимерных материалов для молекулярной электроники (OLED). Преимуществом при использовании комплексов лантаноидов является в первую очередь то, что появляется возможность изменять цвет излучения за счет замены ионов лантаноид-



дов (Tm (III) – голубой, Tb(III) – зеленый, Eu(III) – красный, Dy(III) – желтый, Sm(III) – оранжевый). Путем комбинирования ионов можно добиться любого цвета излучения, в том числе белого. Технологическим превосходством мезогенных комплексов лантаноидов перед аналогами является их повышенная растворимость в органических растворителях и смешиваемость, ввиду определённого структурного подобия (анизотропная форма, наличие алкильных цепей в торцевых частях молекул), с проводящими сопряженными полимерами. Это дает возможность повысить порог концентрации излучающих ионов и добиться максимальной эффективности излучения таких материалов.

Первый в мире полученный комплекс, который проявляет как жидкокристаллические (смектическая А фаза в интервале температур 115 - 146°C), так и спин-переменные свойства представлял собой комплекс Fe(III) с основанием Шиффа (рис. 2.9).

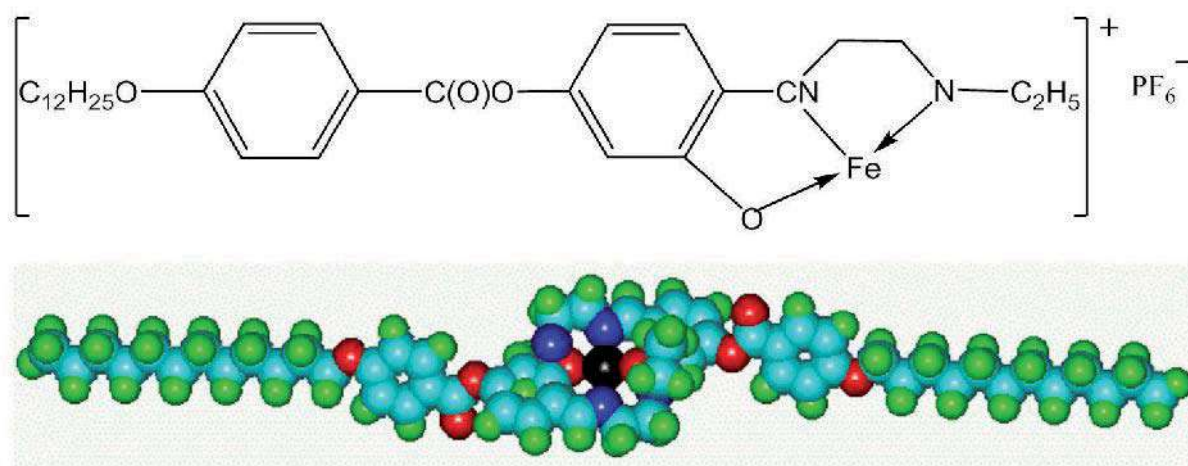


Рис. 2.9. Первый пример сосуществования спин-переменных и жидкокристаллических свойств в комплексе Fe(III) с основанием Шиффа [43] и структура молекулы, рассчитанная методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d, p))

Дальнейшее развитие направления предложенных Галяметдиновым Ю.Г. идей по структуре координационных мезогенов со спин-переменными свойствами получило в совместных работах по их синтезу и исследованию в содружестве с немецкими и испанскими исследователями. В качестве лигандов в этих работах были использованы производные триазолов (рис. 2.10).

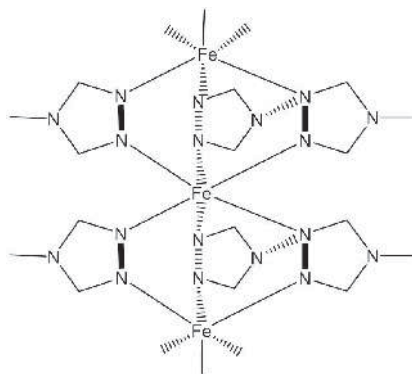


Рис. 2.10. Производные триазолов, использованные в синтезе координационных мезогенов со спин-переменными свойствами

В наших работах была показана возможность сосуществования переходов твердая фаза – жидкий кристалл и изменения спинового состояния [49]. Нами описаны соединения, в которых это явление наблюдалось при комнатной температуре (рис. 2.11) [50].

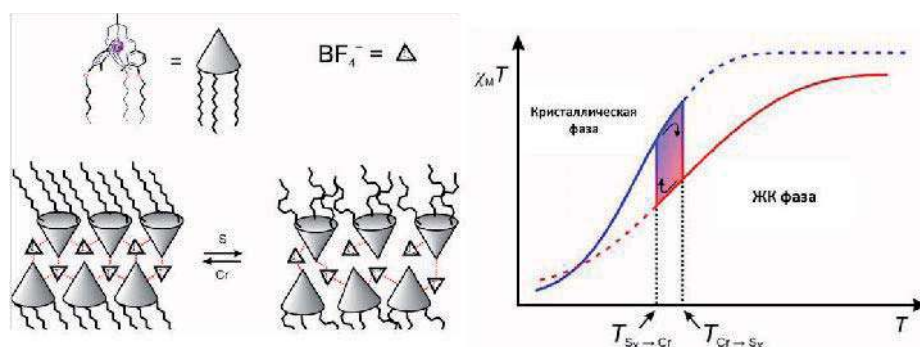


Рис. 2.11. Переход твердая фаза – жидкий кристалл и изменение спинового состояния в металломезогенных соединениях Fe(II)

В последнее время получены интересные соединения «звездной» структуры (рис. 2.12) [53].

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) представляют уникальный класс самоорганизующихся мягких (soft) систем, имеющих существенный потенциал для фундаментальных и прикладных работ. Концептуальным подходом является использование лиотропных жидкокристаллических фаз для контроля самоорганизации наноразмерных ассоциатов, что открывает возможность дизайна новых архитектур и легко перестраиваемых пространственно организованных материалов. ЛЖК системы позволяют регулировать концентрацию, размеры и архитектуру молекулярных структур в макромасштабах путем варьирования состава и температуры системы. Введение в мезогенную систему иона металла-лантаноида, позволяет существенно мо-

дифицировать ее структурные и физико-химические свойства и создавать материалы с необычными электрическими, магнитными и оптическими характеристиками.

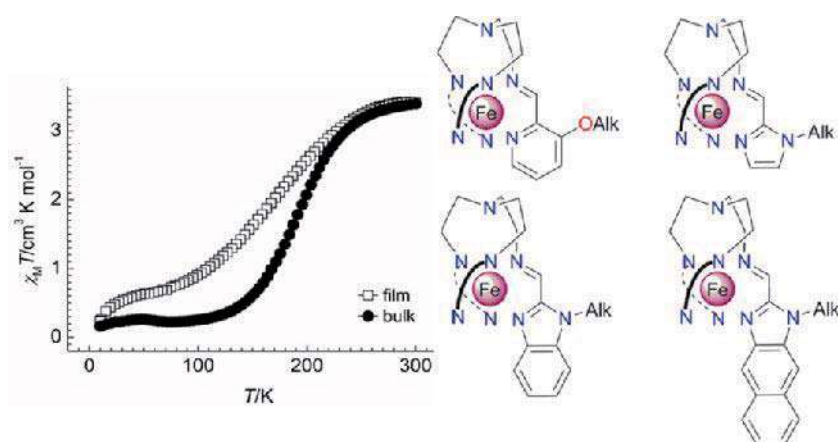


Рис. 2.12. Мезогенные соединения Fe(II) «звездной» структуры

Таким образом, ярко выраженная тенденция амфифильных молекул к самоорганизации, приводящая к многообразию типов молекулярных упаковок в лиотропных системах в сочетании с уникальными свойствами ионов лантаноидов, позволяет подойти к реализации задачи получения полифункциональных надмолекулярноорганизованных материалов. Несмотря на повышенный интерес к лиотропным металломезогенам имеется ограниченное количество работ, посвященных лантаноидсодержащим ЛЖК.

Впервые лиотропное поведение комплексов редкоземельных элементов с анионным лигандом додецилсульфатом  $\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_3$ , где Ln – La, Y, Lu в этиленгликоле, воде и смеси двух растворителей представлено в [52]. Комплексы металл – сурфактант являются примером идеального сочетания химии координационных соединений и коллоидной химии, проявляя свойства характерные как для ПАВ (самоорганизация и поверхностная активность), так и для иона металла (окислительно-восстановительные, каталитические, магнитные и оптические). В общем случае для амфифильных лиотропных металломезогенов используются те же принципы структурной самоорганизации, применяемые для дизайна лиотропных систем, образованных из обычных органических амфифилов. Процесс формирования комплекса металл – лиганд основан на координации ионом металла полярной части амфифильной молекулы. Обзор литературных данных до 2002 г., освещающий лантаноидсодержащие мезогены, их термотропное, лиотропное и мицеллярное поведение, представлен в [53].

В 2005 г. нами впервые был предложен синтез Ln-содержащих ЛЖК на основе оксиэтилированного ПАВ – монододецилового эфира декаэтиленгликоля [54]. Соединения, имеющие в своей структуре оксиэтиленовые группы, представляются наиболее интересными источниками для молекулярного дизайна жидкокристаллических материалов как термотропного, так и лиотропного типа. Они сочетают высокую гибкость цепей, приводящую к низкой температуре плавления, с возможностью водородного связывания с протонными растворителями, что способствует инициированию и стабилизации ЖК фазы. Впоследствии развитие исследований в данном направлении позволило создать лантаноидсодержащие лиотропные жидкокристаллические системы на основе низкомолекулярных (сурфактанты), супрамолекулярных (оксиэтилированные каликс[4]арены) и высокомолекулярных соединений (системы ПАВ - полимер), обладающих гексагональным, ламеллярным, кубическим и нематическим типом надмолекулярной организации [55-58]. Наблюдаемые в поляризованном свете, характерные текстуры представлены на рис. 2.13.

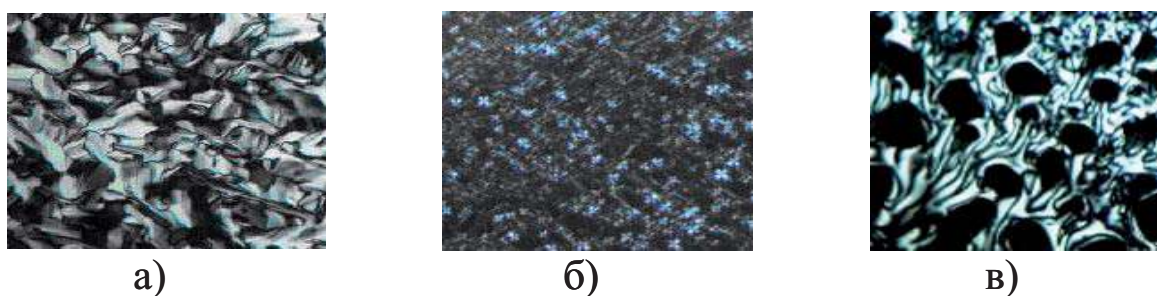


Рис. 2.13. Текстура гексагональной а) мезофазы (система  $C_{12}EO_{10}/La(III)/H_2O$ ), ламеллярной б) мезофазы (система  $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$ ) и нематической в) фазы (система  $C_{12}DMAO/La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$ )

Установлено, что введение иона лантаноида в системы приводит к увеличению температурного интервала и расширению концентрационной области существования мезофаз, а в случае оксиэтилированных каликс[4]аренов является определяющим в процессе формирования лиотропной мезофазы. Построенные фазовые диаграммы состояния данных систем, позволяют определить температурные и концентрационные пределы управления типом надмолекулярной организации, геометрическими и термодинамическими параметрами лиотропных систем, расширяя справочную базу металломезогенов [59, 60].



Комплексом физико-химических методов, было установлено, что координация иона лантаноида(III) с неионными ПАВ происходит посредством межмолекулярных взаимодействий с оксиэтилированными группами молекулы ПАВ как с участием молекул воды, так и нитрат ионов, бидентантно связанных с ионами лантаноида [61-63]. Впервые, по данным времени жизни люминесценции, проведена количественная оценка степени гидратации первой координационной сферы ионов Eu(III) и Tb(III) в жидкокристаллическом состоянии. Показано, что при уменьшении в сурфактанте числа оксиэтилированных групп, в координационном узле наблюдается увеличение количества молекул воды [64].

Исследование оптических свойств Ln(III)-содержащих лиотропных мезогенов в различных фазовых состояниях показало, что в комплексах европия существенный вклад оказывает тип надмолекулярной организации мезофазы - в гексагональной фазе эффективность люминесценции выше в два раза по сравнению с ламеллярной. Гексагональные Eu(III)-содержащие мезофазы более чувствительны к замене растворителей и для них в большей степени выражается влияние мольного соотношения ПАВ:Ln(III) по сравнению с комплексами тербия. На основании данных температурно-зависимой эмиссии и константы затухания установлена взаимосвязь жидкокристаллического состояния и оптических свойств лиотропных систем (рис. 2.14) [64].

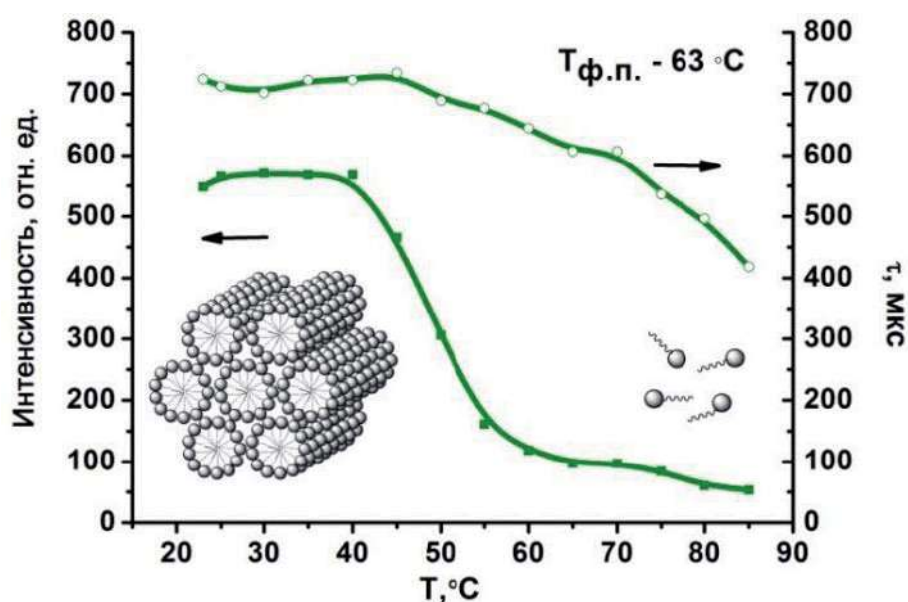


Рис. 2.14. Температурно-зависимая эмиссия и время жизни люминесценции ( $\lambda_{\text{макс}} = 544$  нм) образца системы  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Tb(III)}/\text{H}_2\text{O}$  95/5 мас. %

Одним из новых направлений использования лиотропных мезофаз, представляющий большой потенциальный интерес, является создание биоорганических темплатов как для исследования биологических состояний, так и в технологии биоминерализации, когда конечный продукт формирует биомимическую структуру. В этом плане интересным объектами являются амфифильные соединения, содержащие в составе звенья биоструктур или биосовместимые единицы. Нами исследовались индивидуальные и лантаноидсодержащие системы на основе оксиэтилированного холестерина со степенью оксиэтилирования  $m=10$  (CholEO<sub>10</sub>). Данное соединение проявляет свойства термотропного и лиотропного ЖК (рис. 2.15). Текстуры, наблюдаемые в поляризованном свете (рис. 2.13), типичны для смектика С (SmC).

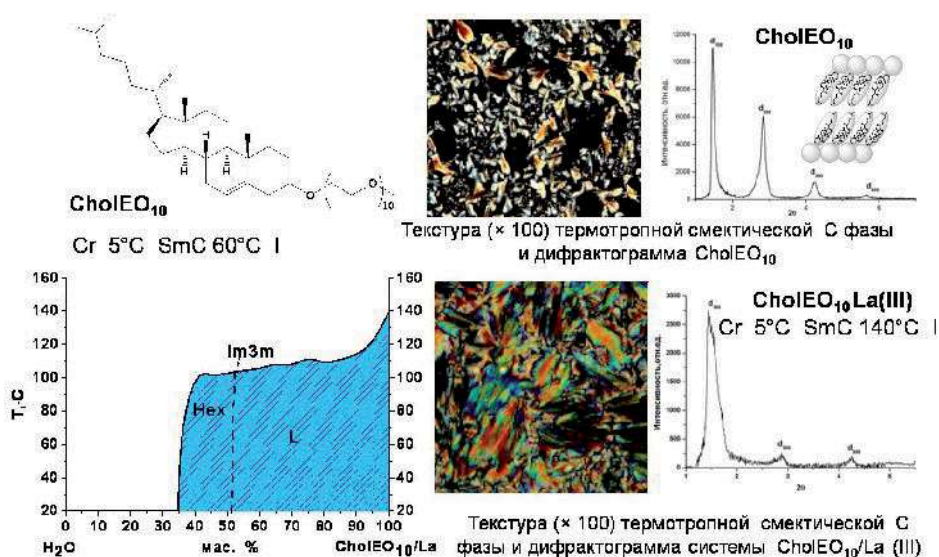


Рис. 2.15. Жидкокристаллические и структурные свойства систем на основе CholEO<sub>10</sub>

Совокупность уникальных люминесцентных и координационных свойств ионов лантаноидов позволяет использовать системы на их основе в качестве оптических зондов для распознавания биоактивных субстанций. На основе комплекса Tb(III) с 1,10-фенантролином и комплекса Tb(III) с трифторацетилацетоном, солюбилизированных в организованных средах на основе мицелл и везикул неонных ПАВ, были предложены эффективные люминесцентные зонды в молекулярном распознавании нестероидного противовоспалительного препарата ибупрофена и аскорбиновой кислоты, основанные как на эффектах сенсibilизированной люминесценции, так и динамического тушения.

В последнее десятилетие наблюдается растущий интерес к лантаноидсодержащим гибридным органо-неорганическим материалам, активно используемых при создании устройств молекулярной оптоэлектроники в качестве оптических усилителей, оптических волноводов, OLED. Основываясь на разработанном нами подходе к созданию люминесцентных лиотропных систем, был предложен но-вый способ получения гибридных силикатных Ln-содержащих (Eu(III), Tb(III), Dy(III)) композитов на основе *insitu* подхода, заключающегося в использовании в качестве структуроорганизующего и управляющего агента лиотропную лантаноидсодержащую мезофазу, посредством золь-гель метода.

Полученные гибридные пленочные композиты обладают высоким коэффициентом светопропускания (~99 %), эмиссией в красной, желтой и зеленой областях спектра, значительным (в случае иона Tb(III)) временем жизни и проявляют эффекты поляризованной люминесценции (рис. 2.16), что делает их перспективными материалами для молекулярной оптоэлектроники.

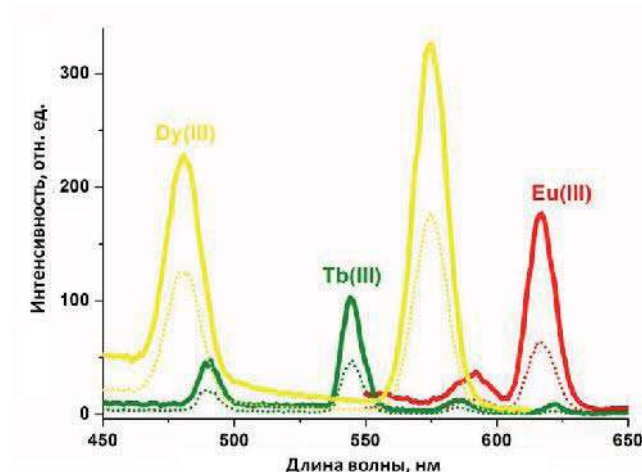


Рис. 2.16. Спектры поляризованной люминесценции гибридных пленок  $\text{SiO}_2/\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Ln}(\text{III})$

Начатое и развитое нами направление синтеза multifunctionальных жидких кристаллов обладающих термоиндуцированными спиновыми переходами привело к созданию перспективных объектов для спинтроники. Создание жидких кристаллов на основе комплексов лантаноидов, обладающих увеличенной более чем на два порядка магнитной анизотропией и существенно более низкой температурой фазовых переходов и вязкостью, несомненно, служит стимулом развития магнитооптики жидких кристаллов. Установленные закономерности



процессов самоорганизации лантаноидсодержащих систем на разных ступенях самосборки амфифильных молекул от мицеллярных растворов к жидкокристаллическим надмолекулярно-организованным средам, понимание связи между их строением и физико-химическим поведением открывают возможности создания полифункциональных систем, перспективных для молекулярного распознавания, биомедицины и нанотехнологии.

Показана возможность использования мезогенных комплексов лантаноидов в качестве фотостабильных материалов с управляемой с помощью лазера, обратимой люминесценцией.

Получены лантаноидсодержащие ЖК среды, в которых оптическая анизотропия на два порядка меньше таковой классических ЖК, что позволяет в перспективе их использовать в качестве оптических люминесцентных сред высокой прозрачности. Таким образом, работы казанских химиков и физиков обеспечили не только развитие фундаментальных знаний о природе этого класса соединений, но и вышли на практическое применение их в качестве материалов в молекулярной электронике и биомедицине.

### Список литературы

1. Hudson, S.A. Calamitic metallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes / S.A. Hudson, P.M. Maitlis // *Chemical reviews*. – 1993. – Т. 93. – №. 3. – С. 861-885.
2. Bruce D.W. *Inorganic Materials* / D.W. Bruce, D. O'Hare. – Chichester: Wiley, 1992. – 405p.
3. Овчинников, И.В. Жидкокристаллические комплексы оснований Шиффа с медью / И. В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, Л.М. Ягфарова // *ДАН СССР*. – 1984. – Т. 276. – №. 1. – С. 126-128.
4. Галяметдинов, Ю.Г. Парамагнитный жидкокристаллический металлокомплекс, образующий нематическую мезофазу / Ю.Г. Галяметдинов, Д.З. Закиева, И.В. Овчинников // *Известия АН СССР. Сер.химическая*. – 1986. – №. 2. – С. 454-454.
5. Галяметдинов, Ю.Г. Синтез жидкокристаллических производных ферроцена и его комплексов с  $\text{Cu}^{2+}$  / Ю.Г. Галяметдинов, О.Н. Кадкин, И.В. Овчинников // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1992. – №. 2. – С. 402-407.

6. Овчинников, И.В. Парамагнитные жидкокристаллические металлокомплексы / И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, И.Г. Бикчантаев // Изв. АН СССР. – 1989. – Т. 53. – №. 10. – С. 1870-1879.
7. Галяметдинов, Ю.Г. Жидкокристаллические комплексы редкоземельных элементов с основанием Шиффа / Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, И.В. Овчинников // Изв. АН СССР. Сер.хим. – 1991. – №. 5. – С. 1232
8. Vorländer, D. Verhalten der Salze organis cher Säuren beim Schmelzen // Ber. Dtsch. Chem. Ges. – 1910. - № 3. – P. 3120-3135.
9. Giroud-Godquin, A.M. Metallomesogens: metal complexes in organized fluid phases / A.M. Giroud-Godquin, P.M. Maitlis // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. – 1991. V. 30. – №4. – P. 375-402.
10. Hudson, S.A. Calamiticmetallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes / S. Hudson., P. Maitlis // Chem.Rev.– 1993. – V. 93. –№ 3. – P. 861-885.
11. Bruce, D.W. Inorganic Materials / D.W. Bruce. – Chichester: John Wiley Sons, Ltd., 1992. – 543 p.
12. Полищук, А.П. Жидкокристаллические металлсодержащие фазы / А.П. Полищук, Т.В. Тимофеева // Успехи химии. – 1993. – Т. 62. – № 4. – С. 319-350.
13. Serrano, J.L. Metallomesogens: synthesis, properties, and applications / J.L. Serrano. – Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1996. – 498 p.
14. Binnemans, K. Luminescence of metallomesogens in the liquid crystal state / K. Binnemans // J. Mater. Chem. – 2009. – V. 19. –№ 4. – P. 448-453.
15. Галяметдинов, Ю.Г. Парамагнитный жидкокристаллический металлокомплекс, образующий нематическую мезофазу / Ю.Г. Галяметдинов, Д.З. Закиева, И.В. Овчинников // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1986. – Т. 35. – №2. – С. 491.
16. Галяметдинов, Ю.Г. Синтез жидкокристаллического комплекса ванадила с основанием Шиффа / Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, И.В.Овчинников // Журнал общей химии. – 1984. – Т.54. – №12. – С. 2796-2797.
17. Галяметдинов, Ю.Г. Влияние геометрии хелатного узла на проявление жидкокристаллических свойств в комплексах переходных металлов с основанием Шиффа / Ю.Г. Галяметдинов, И.Г Бикчантаев, И.В. Овчинников // ЖОХ. – 1988. – Т. 58. –№6. –С. 1326-1331.

18. Галяметдинов, Ю.Г. Парамагнитный жидкокристаллический комплекс Fe(III) с основанием Шиффа / Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, И.В. Овчинников // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1989. – №8. – С. 1931.

19. Галяметдинов, Ю.Г. Синтез жидкокристаллических производных ферроцена и его комплексов с  $\text{Cu}^{2+}$  / Ю.Г. Галяметдинов, О.Н. Кадкин, И.В. Овчинников // Известия АН. Серия химическая. – 1992. – №2. – С.402-407.

20. Овчинников, И.В. Парамагнитные жидкокристаллические металлокомплексы / И.В. Овчинников, И.Г. Бикчантаев, Ю.Г. Галяметдинов, под ред. М.М. Зарипова. – М.: Наука, 1990. – 61-90 с.

21. Овчинников, И.В. Парамагнитные жидкокристаллические металлокомплексы / И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, И.Г. Бикчантаев // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1989. – Т. 35. – №10. – С. 1870-1879.

22. Галяметдинов, Ю.Г. Жидкокристаллические комплексы редкоземельных элементов с основанием Шиффа / Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, И.В. Овчинников // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1991. – Т. 5. – №5. – С. 1232-1233.

23. Харитонов, О.А. Синтез и магнито-оптические свойства жидкокристаллических комплексов лантаноидов с  $\beta$ -аминовинилкетонами / О.А. Харитонов, А.В. Просвирин, Ю.Г. Галяметдинов, И.В. Овчинников // Известия АН. СССР Серия химическая – 1996. – №9. – С. 2331-2333.

24. Овчинников, И.В. Металломезоген с большой магнитной анизотропией / И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, А. Просвирин // Известия АН. Сер. хим. – 1995. – №4. – С. 787-788

25. Галяметдинов, Ю.Г. Мезогенный комплекс тербия(III) с рекордной магнитной анизотропией / Ю.Г. Галяметдинов, М. Атанасопоуло, В. Хаазе, И.В. Овчинников // Координационная химия. – 1995. – Т. 21. – №9. – С. 751-752

26. Galyametdinov, Yu.G. Synthesis and magnetic investigations on rare-earth-containing liquid crystals with large magnetic anisotropy / Yu. Galyametdinov, K. Griesar, O. Kharitonova, I. Ovchinnikov, M. Athanassopoulou, W. Haase // Chem. Mat. – 1996. – V. 8. – № 4. – P. 922-926.

27. Галяметдинов, Ю.Г. Синтез и мезогенные свойства некоторых азометиновых комплексов лантаноидов с алкилсульфатными анионами / Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, И.В. Ов-

чинников, К. Биннеманс, Д.В. Брюс // Известия РАН. Сер. хим. – 1999. – Т. 48. – №2. – С. 387-389

28. Малыхина, Л.В. Синтез и магнитные свойства жидкокристаллических комплексов лантаноидов с алкилсульфатнымпротиво-ионом / Л.В. Малыхина, А.В. Просвирин, В. Хаазе, Ю.Г. Галяметдинов // Известия РАН. Сер.хим.- 2000. – Т. 50. – №3. – С. 488-493.

29. Binnemans, K. Rare-earth - containing magnetic liquid crystals / K. Binnemans, Yu.G. Galymetdinov, D. Bruce, S. Collinson, A. Polishchuk, I. Bikchantaev, W. Haase, A. Prosvirin, L. Tinchurina, I. Litvinov, A. Gubajdullin, A. Rakhmatullin, K. Uytterhoeven, L. Meervelt // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – №18. – P. 4335-4344.

30. Галяметдинов, Ю.Г. Синтез жидкокристаллических аддуктов  $\beta$ -дикетонатов лантаноидов с некоторыми основаниями Льюиса / Ю.Г. Галяметдинов, О.А. Туранова, В. Ван, А.А. Князев, В. Хаазе // Доклады Академии Наук. Химия. - 2002. – Т. 384. – №2. – С. 206-209.

31. Князев, А.А. Жидкокристаллический аддукт  $\beta$ -дикетоната Eu(III) с 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридином / А.А. Князев, В.Лобков, Ю.Г. Галяметдинов // Известия РАН СССР. Сер.хим. – 2004. – №4. – С. 904-905

32. Knyazev, A.A. Liquid-crystallineterinaryrare-earthcomplexes / A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov, B. Goderis, K. Driesen, K. Goossens, Ch. Gorller-Walrand, K. Binnemans, Th. Cardinaels // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – V. 22. – №5. – P. 756-761.

33. Binnemans, K. Liquid-crystalline lanthanide complexes / K. Binnemans // Mater. Sci. Forum. – 1999. – V. 315-317. – P. 169-174.

34. Giménez, R. Metallomesogens: a promise or a fact? / R. Giménez, D. P. Lydon, J. L. Serrano // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2002. – V. 6. – №6. – P. 527-535.

35. Kumar, P.A. Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic / P.A. Kumar, V.G. Pisipati // Synth. react. inorg. met.-org. chem.– 2000. – V. 30. – №6. – P. 1099-1112.

36. Cardinaels, T. Design of high coordination number metallomesogens by decoupling of the complex-forming and mesogenic groups: nematic and lamello-columnar mesophases / T. Cardinaels, K. Driesen, T.N. Parac-Vogt, B. Heinrich, C. Bourgonne, D. Guillon, B. Donnio // Chem. mater.– 2005. – V. 17. –№26. –P. 6589-6598.

37. Goossens, K. Nematogenictetracatenarlanthanidomesogens / K. Goossens, D. W. Bruce , R. Deun // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – №43. – P. 13271-13273.

38. Galyametdinov, Yu.G. Polarized luminescence from a ligned samples of nematogenic lanthanide complexes / Yu.G. Galyametdinov, A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov, T. Cardinaels, K. Driesen, Ch. Gorller-Walrand, K. Binnemans // *Adv.Mater.* – 2008. – V. 20. – №2. – P. 252-257.
39. Dzhabarov, V. Tris( $\beta$ -diketonates) lanthanum nematic adducts / V. Dzhabarov, A.A. Knyazev, M.V. Strelkov, E.Y. Molostova, W. Haase, Yu. G. Galyametdinov // *Liq.Cryst.* – 2010. – V. 37. – №3. – P. 285-291.
40. Van Deun, R. Liquid-crystalline azines formed by the rare-earth promoted decomposition of hydrazide «habbe» ligands: structural and thermal properties / R. Van Deun, T. N. Parac-Vogt, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, D. Guillon, B. Donnio // *J. Mat. Chem.* – 2003. – V.13. - № 7. – P. 1639-1645.
41. Джабаров, В.И. Анизотропия молекулярной магнитной восприимчивости мезогенных комплексов лантаноидов / В.И. Джабаров, А.А. Князев, В.Ф. Николаев, Ю.Г. Галяметдинов // *Журнал физ.химии.* – 2011. – Т. 85. - №8. - С. 1568-1572.
42. Knyazev, A.A. Mesomorphic behavior and luminescent properties of mesogenic  $\beta$ -diketonate lanthanide adducts with 5,5-di(hepta-decyl)-2,2-bipyridine / A.A. Knyazev, E.Y. Molostova, A. Krupin, B. Donnio, B. Heinrich, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov // *Liq. Cryst.* – 2013. – V. 40. - №7. – P. 857-863.
43. Добрун, Л.А. Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия / Л.А. Добрун, А.С. Сахацкий, А.П. Ковшик, Е. И. Рюмцев, А.А.Князев, Ю.Г. Галяметдинов // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 2014. – Т. 99. – № 3-4. – С. 150-153.
44. Lapaev, D Switching of luminescence intensity in photostable transparent film based on terbium(III)  $\beta$ -diketonate complex / D. Lapaev, V. Nikiforov, G. Safiullin, V. Lobkov, K. Salikhov, A. Knyazev, Y. Galyametdinov // *Opt. Mater.* – 2014. – V. 37. – P. 593-597.
45. Ковшик, А.П. Оптическая анизотропия жидкокристаллических комплексов лантаноидов / А.П. Ковшик, С. Ковшик, Е.С. Крайнюков, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, Е.И. Рюмцев // *Оптика и спектроскопия.* – 2014. – Т. 116. – № 1. – С. 68–74.
46. Knyazev, A.A. Influence of structural anisotropy on mesogeneity of Eu(III) adducts and optical properties of vitrified films formed on their base / A.A. Knyazev, A. Krupin, E. Molostova, Yu.G. Galyametdinov // *Inorg.Chem.* – 2015. – V. 5. – №18. – P. 8987-8993.



47. Galyametdinov, Yu. First example of coexistence of thermal spin transition and liquid-crystal properties / Yu. Galyametdinov, V. Ksenofontov, I. Ovchinnikov, P. Gutlich, W. Haase // *Angew.Chem.Int.Ed.* – 2001. – V. 40. – №22. – P. 4269-4271.

48. Seredyuk, M. Does the solid–liquid crystal phase transition provoke the spin-state change in spin-crossover metallomesogens? / M. Seredyuk, A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, Yu.G. Galyametdinov, P. Gütlich // *J.Am.Chem.Soc.* – 2008. – V. 130. – №4. – P. 1431-1439.

49. Seredyuk, M. Iron(II) metallomesogens exhibiting coupled spin state and liquid crystal phase transitions near room temperature / M. Seredyuk, A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, P. Gütlich // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V. 18. – №14. – P. 2089-2101.

50. Seredyuk, M. Spin crossover star-shaped metallomesogens of Iron(II) / M. Seredyuk, M.C. Muñoz, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, P. Gütlich // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – №16. – P. 8442-8454.

51. Galyametdinov, Yu.G. Lyotropic mesomorphism of rare-earth trisalkylsulphates in water-ethylene glycol system / Y.G. Galyametdinov, H.B. Jervis, D.W. Bruce, K. Binnemans // *Liq. Cryst.* – 2001. – V. 28. – №12. – P.1877-1879.

52. Binnemans, K. Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants / K. Binnemans, C. Gorller-Walrand // *Chem. Rev.* – 2002. – V. 102. – №6. – P. 2303-2345.

53. Селиванова, Н.М. Лиотропные металломезогены на основе неоиногенносурфактанта и нитратов лантаноидов / Н.М. Селиванова, В.С. Лобков, В.П. Барабанов, К.Х. Салихов, В. Хаазе, Ю.Г. Галяметдинов // *Докл. Академии Наук.* – 2005. – Т. 401. – № 3. – С. 353-356

54. Селиванова, Н.М. Новый жидкокристаллический комплекс C<sub>12</sub>DMAO/La(III), обладающий нематической фазой / Н.М. Селиванова, А.И. Галеева, А.Е. Вандюков, Ю.Г. Галяметдинов // *Известия РАН. Сер.хим.* – 2010. – № 2. – С. 459-462.

55. Zakharova, L. Self-organization and catalytic activity of the poly(ethyleneglycol)(10)monododecyl-ether-poly(ethyleneimine)lanthanum nitrate system / L. Zakharova, A. Ibragimova, F. Valeeva, L. Kudryavtseva, A. Konovalov, A. Zakharov, N. Selivanova, V. Osipova, Yu. Galyametdinov // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – №37. – P. 13839-13845.

56. Zakharova, L. Novel membrane mimetic systems based on amphiphilic oxyethylated calix[4]arene: Aggregative and liquid crystalline behavior / L. Zakharova, Y. Kudryashova, N. Selivanova, M. Voronin, A. Ibragimova, S. Solovieva, A. Gubaidullin, A. Litvinov, I. Nizameev,

M. Kadirova, Y. Galyametdinov, I. Antipin, A. Konovalov // J. Membrane Sci. – 2010. – V. 364. – №12. – P. 90-101.

57. Селиванова, Н.М. Фазовая диаграмма жидкокристаллической системы вода – деканол – нитрат лантана – монододециловый эфир декаэтиленгликоля / Н.М. Селиванова, А.И. Галеева, А.Б. Конов, О.И. Гнездилов, К.М. Салихов, Ю.Г. Галяметдинов // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84. – № 5. – С. 902-907.

58. Selivanova, N.M. Lyotropic La-containing lamellar liquid crystals: phase behaviour, thermal and structural properties / N.M. Selivanova, A.B. Konov, K.A. Romanova, A.T. Gubaidullin, Yu.G. Galyametdinov // Soft Mat. – 2015. – V. 11. – №39. – P. 7809-7816.

59. Селиванова, Н.М. Роль иона лантаноида при мицеллообразовании и самоорганизации лиотропных жидкокристаллических систем / Н.М. Селиванова, В.В. Осипова, Ю.Г. Галяметдинов // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80. – №4. – С. 753-757.

60. Селиванова, Н.М. Геометрические характеристики мицеллярных систем – предшественников лантаноидсодержащих лиотропных мезофаз / Н.М. Селиванова, И.Р. Манюров, Ю.Г. Галяметдинов, В.В. Осипова, М.В. Стрелков // Известия РАН. Серия хим. – 2007. – №1. – С. 55-59.

61. Селиванова, Н.М. Самодиффузия в лантаноидсодержащей системе на основе неионного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях по данным ЯМР / Н.М. Селиванова, О.И. Гнездилов, А.Б. Конов, Ю.Г. Галяметдинов, Ю.Ф. Зуев // Известия РАН. Сер.хим. – 2008. – №3. – С. 495-498.

62. Selivanova, N.M. N,N-dimethyl dodecylamine oxide selforganization in the presence of lanthanide ions in aqueous and aqueous decanol solutions / N.M. Selivanova, A.I. Galeeva, A.A. Sukhanov, O.I. Gnezdilov, D.V. Chachkov, Y.G. Galyametdinov // J. Ph. Chem. B. – 2013. – V. 117. – №17. – P. 5355-5364.

63. Selivanova, N.M. Mesogenic and luminescent properties of lyotropic liquid crystals containing Eu(III) and Tb(III) ions / N.M. Selivanova, A.I. Galeeva, A.T. Gubaydullin, V.S. Lobkov, Y.G. Galyametdinov // J. Phys. Chem. B. – 2012. – V. 116. – №2. – P. 735-742.

64. Selivanova, N. Luminescent complexes of terbium ion for molecular recognition of Ibuprofen / N. Selivanova, K. Vasilieva, Y. Galyametdinov // Luminescence. – 2014. – V. 29. – №3. – P. 202-210.

### 3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕРВЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА, АМИНОВИНИЛКЕТОНАМИ И ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕРРОЦЕНА. ОТ СМЕКТИКОВ К НЕМАТИКАМ

#### 3.1. Жидкокристаллические комплексы оснований Шиффа с медью<sup>3</sup>

Практическое применение жидких кристаллов привело к резкому расширению работ по синтезу и исследованию различных типов жидких кристаллов. Однако до сих пор все исследуемые и применяемые в технике жидкокристаллические соединения представляли собой диамагнитные вещества. Практически совершенно не изучены свойства парамагнитных ЖК на основе металло-комплексов, поскольку до последнего времени [1, 2] такие соединения не были получены.

В настоящей работе синтезирован ряд парамагнитных жидких кристаллов нового класса, представляющих собой комплексы меди с основаниями Шиффа общего вида (рис. 3.1).

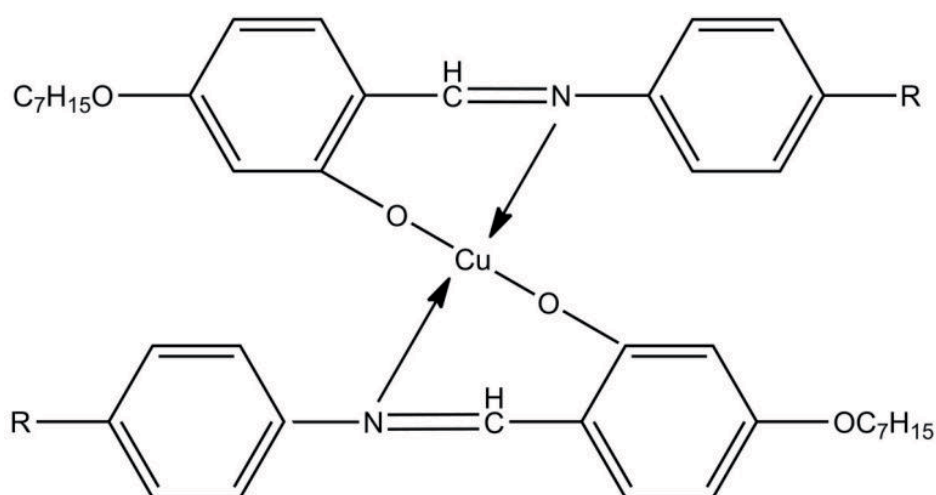


Рис. 3.1. Комплекс меди с основаниями Шиффа,  $R = n-F; m-F; H; CH_3O; CH_3; n-C_4H_9; n-OC_6H_{13}; n-OC_7H_{15}; n-OC_8H_{17}$

Все основания Шиффа получены взаимодействием 4-*n*-гептилокси-2-оксibenзальдегида с замещенными анилиновыми аналогично [3]. При обработке оснований Шиффа ацетатом меди в этаноле

<sup>3</sup> Доклады Академии наук СССР, 1984, Т.24, №1.

И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, Л.М. Ягфарова

выделены соответствующие комплексы, которые очищались многократно перекристаллизацией из спирта и *n*-гептана и идентифицировались по данным ИК-, ЭПР-спектроскопии и элементного анализа.

Получены основания Шиффа и их комплексы имеют две точки плавления, что характерно для жидких кристаллов. Более детально температурный интервал проявления жидкокристаллического состояния (мезофазы) был исследован на поляризационном микроскопе с нагревательным столиком («БОЭТИУС») и сканирующем калориметре (DSC-2, Perkin-Elmer). Установлены интервалы существования мезофазы и термодинамические параметры фазовых превращений в изучаемых соединениях. Результаты измерений представлены в табл. 3.1.

Как видно из табл. 3.1, в большинстве полученных соединений жидкокристаллические свойства возникают при замещении атома водорода бензольного кольца на алкильную, алкоксигруппу или фтор. Причем один и тот же заместитель R в основаниях и их комплексах с медью неоднозначно влияет на область  $\Delta T$  (ширину) существования мезофазы. Например, в соединениях с  $R=n-F$ , азометин (3а) монотропен (т.е. образует мезофазу только при охлаждении из изотропной жидкости)  $\Delta T=20,4^{\circ}C$  и, наоборот, при  $R=n-C_4H_9$ , азометину (6а) с  $\Delta T=37,2^{\circ}C$  соответствует комплекс (6б) с монотропной фазой  $\Delta T=13,8^{\circ}C$ . Ряд соединений (4а, 5а, 5б, 6б, 8б) обладает, наряду с жидкокристаллическим, кристаллическим полиморфизмом.

Тип мезофазы исходных оснований Шиффа установить не трудно. Металлокомплексы же, хотя и показывают текстуру смектической фазы, обладают структурой, делающей вероятной образование дисковой фазы. Как известно, текстуры дисковой и смектической ( $S_A$ ) фаз могут совпадать [4]. Следует отметить, что текстура мезофазы комплексов неодинакова в интервале температур проявления жидкокристаллического состояния, так же, как и в исходных основаниях Шиффа, для которых наблюдается (табл. 3.1 № 4а, 5а, 6а, 7а) жидкокристаллический полиморфизм с образованием смектической и нематической фаз. Для комплексов в ряде случаев отмечалось образование текстуры типа «отпечатков пальцев» аналогично данным работы. Значения величин энтальпий и энтропий, приведенные в табл. 3.1, находятся в пределах, обычных для энергий фазовых переходов в ЖК.

Таблица 3.1

**Термодинамические характеристики фазовых переходов шиффовых оснований (1а-9а) и их комплексов с медью (1б-9б)**

№ соед.	R	K-S(D) <sup>1</sup>		K(S) - N			I	
		T, °C	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S \cdot 10^{-3}$ , ккал/моль·К	T, °C	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S \cdot 10^{-3}$ , ккал/моль·К	$\Delta S \cdot 10^{-3}$ , ккал/моль·К
1а	H	-	-	-	-	-	-	25,6
1б		-	-	-	-	-	-	15,7
2а	<i>m-F</i>	(27,3) <sup>2</sup>	0,8	2,7	-	-	-	25,1
2б		-	-	-	-	-	-	15,6
3а	<i>n-F</i>	(69,6)	-	-	-	-	-	26,6
3б		130,1	4,3	10,7	-	-	-	2,6
4а	CH <sub>3</sub>	-	-	-	64,9	5,1	15,0	0,4
4б		-	-	-	-	-	-	20,6
5а	OCH <sub>3</sub>	-	-	-	90,0	6,8	18,7	0,3
5б		132,9	5,0	12,3	-	-	-	2,7
6а	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	48,7	7,9	24,6	64,6	0,3	0,8	0,5
6б		(149,0)	2,1	4,9	-	-	-	13,5
7а	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	59,8	9,2	27,6	122,7	0,4	1,0	1,4
7б		146,7	10,4	24,9	-	-	-	5,8
8а	OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	67,5	10,8	31,7	-	-	-	4,1
8б		139,0	8,6	20,9	-	-	-	4,6
9а	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	64,7	10,7	31,6	-	-	-	4,7
9б		141,6	10,9	26,3	-	-	-	5,8

<sup>1</sup>Фазы: К- кристаллическая, S – смектическая, D – дисковая, N – нематическая; I – изотропная жидкость.

<sup>2</sup>Моноотропный переход в смектическую фазу. Для соединений 2а, 3а, 6б температуры кристаллизации равны 22, 65, 8, 135,2 °C соответственно.



Все полученные комплексы обладают мало отличающимися спектрами ЭПР; параметры изотропных спектров ЭПР комплексов в разбавленных растворах лежат в пределах  $g_0=2,114\pm0,001$ , а константа сверхтонкого взаимодействия с атомом меди  $A_0^{Cu}=63\pm1\text{Э}$ .

Параметры анизотропных спектров:  $g_{\parallel}=2,229\pm0,003$ ;  $g_{\perp}=2,056\pm0,0003$ ;  $A_{\parallel}^{Cu}=156\pm1\text{Э}$ ;  $A_{\perp}^{Cu}=16\pm1\text{Э}$ . В области спектра, соответствующей перпендикулярной ориентации комплекса, наблюдается плохо разрешенная сверхтонкая структура от атомов азота.

Таким образом, изученные комплексы являются парамагнитными соединениями с магниторезонансными параметрами, типичными для плоскоквадратных комплексов меди с основаниями Шиффа.

### 3.2. Парамагнитный жидкокристаллический металлокомплекс, образующий нематическую мезофазу<sup>4</sup>

В [5] сообщалось о получении парамагнитных жидкокристаллических металлокомплексов, образующих дисковую и смектическую мезофазы. Имеющие нематическую мезофазу производные ферроцена [6] являются диамагнитными соединениями. Нами синтезирован первый парамагнитный термотропный нематический жидкий кристалл, представляющий собой комплекс с основанием Шиффа (рис. 3.2).

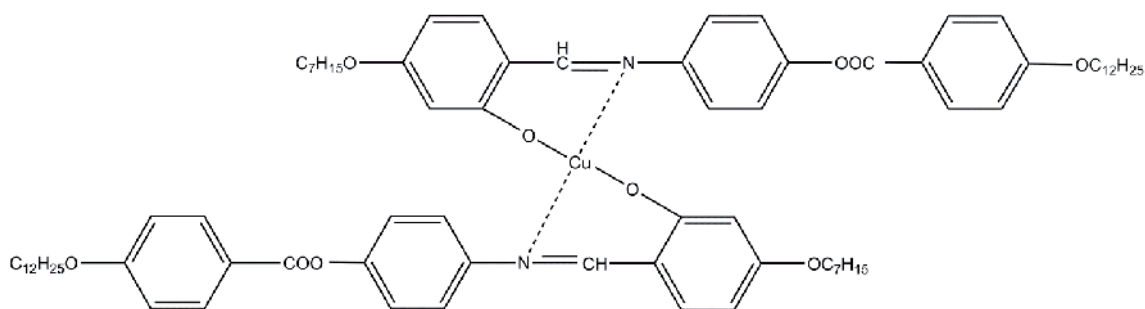


Рис. 3.2. Структурная формула комплекса Cu(II)

Энтальпии переходов кристалл – нематик и нематик – изотропная жидкость равны 5,50 и 0,63 ккал/моль соответственно. Значения параметров спектров ЭПР комплекса в растворе хлороформ – толуол (1:1):  $g_0=2,114$ ;  $A_0^{Cu}=63,5\cdot10^{-4}\text{ см}^{-1}$ .

<sup>4</sup>Изв. АН СССР. Серия химическая, 1986, №2  
Ю.Г. Галяметдинов, И.В. Овчинников, Д.З. Закиева

### 3.3. Жидкокристаллические и электрохимические свойства некоторых азометинов и их комплексов с медью (II)<sup>5</sup>

Методами вольтамперометрии и полярографии изучено электрохимическое восстановление жидкокристаллических оснований Шиффа и их комплексов с медью (II) на ртутном капающем электроде в ДМФА. Температуры просветления азометинов коррелируют с анизотропией поляризуемости соответствующих монозамещенных бензолов и потенциалы полуволны – с  $\sigma$ -константами Гаммета. Установлен различный механизм влияния заместителя на электрохимические и мезоморфные свойства изученных соединений.

Решающее влияние на формирование мезоморфных свойств органических соединений оказывают такие параметры, как поляризуемость, дипольный момент молекулы [7]. Однако этот же комплекс параметров определяет не только жидкокристаллические, но и многие другие, в частности, электрохимические, которые могут быть измерены. В связи с этим нами изучено электрохимическое восстановление на ртутном электроде в диметилформамиде (ДМФА) ЖК оснований Шиффа (а) и их комплексов с медью (б) (рис. 3.3).

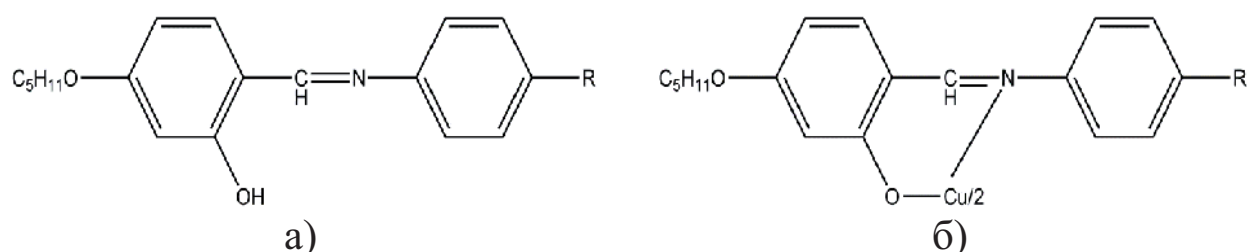


Рис. 3.3. Жидкокристаллические основания Шиффа а) и их комплексы с медью б),  $R = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 1-12$ ,  $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_2\text{D}_5, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{CN}$

Текстуры и температуры фазовых переходов определяли на микроскопе Воëtius. Классические полярограммы записывали на полярографе ППТ-1 в ДМФА на 0,1 М перхлората тетраэтиламмония. Рабочим электродом служил ртутный капающий электрод с принудительным отрывом. Электродом сравнения  $\text{Ag}/0,1 \text{ M AgNO}_3$  в ацетонитриле, вспомогательным – платиновая проволока. Циклические вольт-

<sup>5</sup>Изв. Высш. Уч. З. Химия и Химическая Технология, 1989, Т.32, Вып.9  
Ю.Г. Галяметдинов, Д.З. Закиева, Н.А. Улахович, Г.К. Будников

амперограммы регистрировали осциллографическим полярографом ПО-5122 модели 03 при скорости развертки 0,1-8 В/с.

На классических полярограммах замещенных азометинов на фоне 0,1 М  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  регистрируются две катодные волны, первая из которых соответствует образованию анион-радикала и характеризуется угловым наклоном полулогарифмического графика, соответствующего обратимому процессу. В тех же условиях изучено электрохимическое восстановление комплексов меди (II). Первая волна имеет диффузионный характер и соответствует переносу двух электронов на молекулу комплекса с образованием дианиона.

Поскольку перенос электронов протекает обратимо, можно рассматривать потенциал полуволны как меру энергии нижней вакантной молекулярной орбитали, которая в свою очередь зависит от электронных свойств заместителя. С другой стороны, температура просветления (температура перехода мезофазы в изотропную жидкость) является одним из наиболее важных параметров, характеризующих мезогенность соединения, и определяется такими параметрами, как анизотропия поляризуемости, полярность, электронное строение молекулы.

Таким образом, одни и те же факторы могут влиять как на потенциал полуволны  $E_{1/2}$ , так и на температуру просветления  $T_{np}$ . С целью взаимосвязи между этими параметрами была сделана попытка найти корреляцию между  $E_{1/2}$  и  $T_{np}$  азометинов, однако удовлетворительной корреляции не обнаружено. Этот результат свидетельствует о разных механизмах влияния заместителя  $R$  на значения потенциала полуволны и температуры просветления. В литературе известно наличие корреляции термостабильности  $T_{np}$  и поляризуемости заместителя  $\alpha$  в ряду оснований Шиффа [8]. Мы не обнаружили линейной зависимости  $T_{np}$  лигандов от  $\alpha$ , а также констант Гаммета, но нашли, что температуры просветления этих соединений коррелируют с анизотропией поляризуемости соответствующих монозамещенных бензолов  $\gamma^2$ . Аналитическое выражение полученной зависимости имеет вид:  $T_{np} = 1,45 \cdot \gamma^2 + 23,4$ ;  $r = 0,97$ . Данный факт указывает на то, что в изученных соединениях изменение термостабильности мезофазы определяется степенью изменения анизотропии поляризуемости молекулы под влиянием заместителя  $R$ . Отсутствие линейной зависимости потенциала полуволны от температуры просветления делает лишним проведение корреляции  $E_{1/2}$  с анизотропией поляризуемости  $\gamma^2$ , однако известна чувствительность электрохимических процессов к

электронным эффектам заместителей. В связи с этим нами проведены корреляции величин  $E_{1/2}$  лигандов и комплексов с  $\sigma$ -константами. Характер полученных зависимостей представлен на рис. 3.4 и 3.5. Наблюдаемые в обоих случаях отклонения от линейности происходят для соединений с акцепторными заместителями. Более однозначно эти свойства проявляются в ряду комплексов. В работе аналогичный характер носили зависимости  $E_{1/2}$  от  $\sigma$  в производных бензальанилина. Авторы работы объясняют это изменением механизма передачи электронного влияния заместителя: в случае акцепторных заместителей усиливается  $n$ - $\pi$ сопряжение неподеленной пары электронов азота с  $\pi$ -системой бензольного кольца и ослабляется  $\pi$  –  $\pi$  взаимодействие в системе  $-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ .

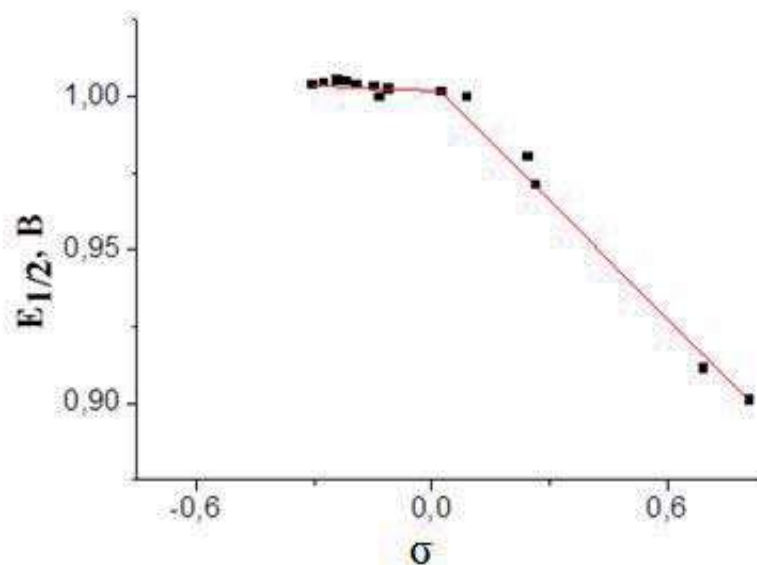


Рис. 3.4. Зависимость  $E_{1/2}$  от  $\sigma$ -констант Гаммета для процессов электрохимического восстановления азометиннов в ДМФА. R: 1 –  $\text{OC}_5\text{H}_{11}$ ; 2 –  $\text{OC}_4\text{H}_9$ ; 3 –  $\text{OCH}_3$ ; 4 –  $\text{OC}_3\text{H}_7$ ; 5 –  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ; 6 –  $\text{CH}_3$ ; 7 –  $\text{C}_4\text{H}_9$ ; 8 –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; 9 – H; 10 – F; 11 – Cl; 12 – Br; 13 – CN

В нашем случае, по-видимому, имеет место подобное явление. Нельзя, однако, исключить возможность изменения механизма электрохимического поведения.

Основание Шиффа, содержащее нитрогруппу, восстанавливается по иному механизму, первой стадией которого, вероятно, является восстановление  $\text{NO}_2$ -фрагмента. С учетом этого факта при проведении корреляции потенциалов полуволны с  $\sigma$ -константами

заместителя мы исключили нитрозамещенное соединение. Полученное уравнение имеет вид  $-E_{1/2}=2.34-0.19\cdot\sigma$ ,  $r=0,96$  и свидетельствует о зависимости способности к электровосстановлению лигандов от электронного влияния заместителей.

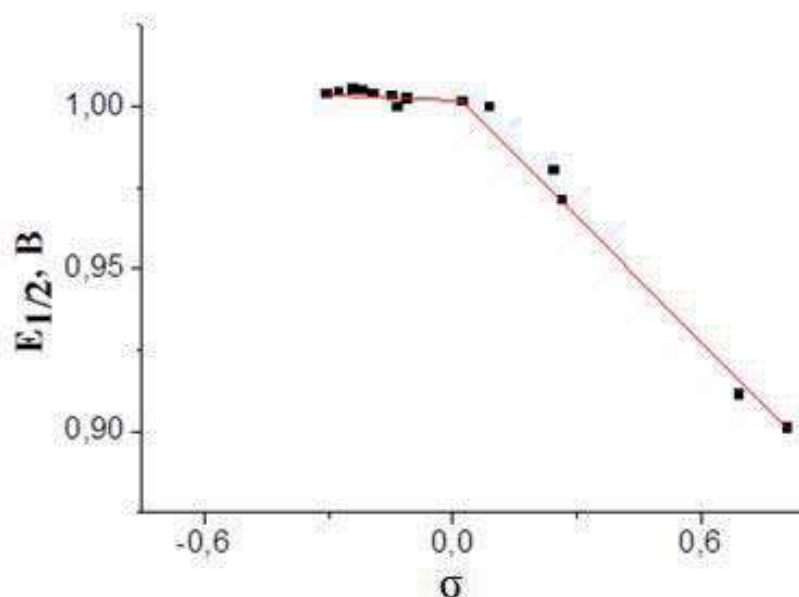


Рис. 3.5. Зависимость  $E_{1/2}$  от  $\sigma$ -констант Гаммета для процессов электрохимического восстановления комплексов меди (II) с азометинами в ДМФА. R: 1 –  $\text{OC}_5\text{H}_{11}$ ; 2 –  $\text{OC}_4\text{H}_9$ ; 3 –  $\text{OCH}_3$ ; 4 –  $\text{OC}_3\text{H}_7$ ; 5 –  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ; 6 –  $\text{CH}_3$ ; 7 –  $\text{C}_4\text{H}_9$ ; 8 –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; 9 – H; 10 – F; 11 – Br; 12 – Cl; 13 – CN, 14 –  $\text{NO}_2$

Изученные процессы связаны с различными состояниями веществ (при плавлении мы рассматриваем соединение в основном состоянии, а реакции электрохимического восстановления чувствительны к переходному состоянию соединений). Поляризуемость молекул влияет на энергию межмолекулярного взаимодействия и связана с температурой перехода мезофаза – изотропная жидкость и кажется естественной в связи с этим корреляция величин  $\gamma^2$  и  $T_{np}$ .

Таким образом, в исследованных соединениях изменения жидкокристаллических свойств и электрохимического поведения определяется различными свойствами заместителей. Температуры просветления увеличиваются с введение радикалов ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{NO}_2$ ), повышающих анизотропию поляризуемости молекулы, а электровосстановление затрудняется в случае соединений, содержащих более сильную электроно-донорную группу ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ).



### 3.4. Молекулярное строение и структурная организация фазовых состояний мезогенных комплексов гомологического ряда N-(4-алкоксифенил)-4-гептилоксисалицилалиминатов меди(II) по данным ЭПР<sup>6</sup>

Исследован ряд из 12 мезогенных и 4 немезогенных комплексов меди  $\{C_7H_{15}O-C_6H_3(O)CH=N-R\}_2Cu(II)$ . С помощью калориметрии и поляризационной микроскопии установлено наличие жидкокристаллических (сметических) состояний, получены температуры и термодинамические характеристики фазовых переходов. Методом ЭПР обнаружено: 1) в разбавленном растворе все комплексы ряда имеют одинаковую плоскоквадратную транс-конфигурацию; 2) в изотропном расплаве мезогенные комплексы остаются плоскими, немезогенные приобретают тетраэдрическое положение; 3) в мезофазе часть плоских молекул претерпевает тетраэдрическое искажение; плоские молекулы образуют сметическую фазу, а искаженные концентрируются в микроскопические капли, т.е. в мезофазе система становится гетерогенной; 4) при переходе из  $S_A$  в  $S_C$  фазу формируется необычное ориентирование мезофазы в магнитном поле – директор ортогонален направлению поля.

О синтезе нового класса жидких кристаллов – парамагнитных комплексов меди с основанием Шиффа (рис. 3.6) сообщено в [9]:

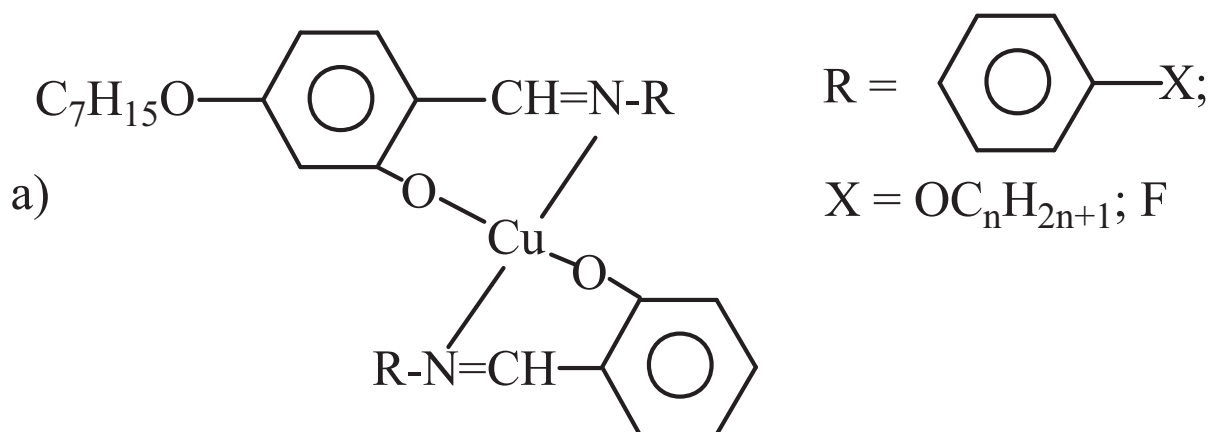


Рис. 3.6. Комплекс меди с основанием Шиффа

<sup>6</sup>Журнал Структурной Химии, 1986, Т. 28, №5, С. 685-691  
И.Г. Бикчантаев, Ю.Г. Галяметдинов, И.В. Овчинников

Принципиальной особенностью этих жидких кристаллов является наличие у молекул тяжелого атома металла с постоянным магнитным моментом. Известен также ряд других работ [10-12], посвященных синтезу парамагнитных мезоморфных соединений, повышенный интерес к которым вызван возможностью существенно расширить ту область физики жидких кристаллов, которая связана с магнитными свойствами молекул. В литературе к настоящему времени практически отсутствуют сведения о структуре и свойствах подобных жидких кристаллов. Наиболее информативным методом исследования этих веществ, как можно надеяться, станет метод ЭПР, который для комплексов переходных металлов в других фазовых состояниях достаточно разработан и апробирован.

В данной работе методом ЭПР исследован ряд а) из 12 мезоморфных комплексов (1-12), кроме того, для сравнения исследованы еще четыре немезоморфных комплекса (13-16) (табл. 3.2). Обнаружено изменение структуры и свойств мезофазы при переходе от низших к высшим гомологам ряда а) ЭПР-исследования комплексов в различных фазовых состояниях выявили связь между особенностями отдельных молекул и структурой жидкокристаллической фазы. Сравнение результатов для мезоморфных и немезоморфных молекул позволило предположить вероятную причину наличия или отсутствия мезофазы у близких по строению комплексов.

Из данных ЭПР в различных фазовых состояниях комплексов 1-16 следует, что в разбавленном растворе система однородна и состоит из одинаковых молекул с почти плоской *транс*-конфигурацией атома меди. При переходе к концентрированным изотропным расплавам, т.е. с увеличением плотности комплексов, немезоморфные молекулы искажаются, мезоморфные остаются плоскими. При дальнейшем увеличении плотности мезоморфных комплексов (при медленном охлаждении в мезофазу) образец становится физически неоднородным: в системе, по-прежнему химически однородной по составу, часть плоских молекул приобретает существенное тетраэдрическое искажение.

Искаженные и плоские молекулы в мезофазе не могут чередоваться как в монокристалле, а образуют отдельные группы однотипных обменно-связанных молекул, т.е. пространственно разделены. Иначе обмен усреднил бы их спектры в одну линию, как в кристалле.

Таблица 3.2

## Термодинамические характеристики и параметры спектров ЭПР

R	Температура, °C и энтальпия фазовых переходов, ккал/моль		Раствор	Изотропный расплав (g-фактор)	Мезофаза (g-фактор симм. линии)	Поликристаллическая модификация
	K – S <sub>A</sub> <sup>I</sup> K – S <sub>C</sub>	S <sub>C</sub> – S <sub>A</sub> S <sub>A</sub> – I K – I				
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F( <i>n</i> )	132(4,3)	-	g <sub>0</sub> = 2,114; A <sub>0</sub> = 64,5 Э; g <sub>  </sub> = 2,235; A <sub>  </sub> = 162 Э; g <sub>⊥</sub> = 2,053; A <sub>⊥</sub> = 16 Э	2,089	2,122	Зеленая
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	133(5,0)	-			2,124	Черная
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	142(9,7)	-			2,124	»
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	146(21,2)	-			2,113	Зеленая
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	147(10,3)	-			2,113	Коричневая
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	148(24,0)	151			2,113	»
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	149(10,4)	152			2,113	»
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	141(8,6)	153			2,113	»
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	142(10,9)	157			2,113	»
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	139(11,8)	149			2,113	»
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	125(5,9)	136			2,113	»
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	122(9,1)	148			2,113	»
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-	-			2,113	»
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	2,097	2,097 2,099 2,099 2,080		
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F( <i>m</i> )	-	-	2,099			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	2,099			
			2,080			
			g <sub>0</sub> = 2,112; A <sub>0</sub> = 79,5 Э; g <sub>  </sub> = 2,242; A <sub>  </sub> = 183 Э; g <sub>⊥</sub> = 2,047; A <sub>⊥</sub> = 27,5 Э			

<sup>1</sup> Фазы: К – кристаллическая,  $S_A$  и  $S_C$  – смектическая, I – изотропный расплав.

Мезофаза образована плоскими молекулами. На это указывают следующие факты: а) Длинные оси плоских комплексов в соответствии со структурой мезофазы параллельны друг другу. Действительно, несмотря на усредняющее действие обмена (изменяющее значения  $g$ -факторов по-разному ориентированных молекул, для группы плоских молекул в мезофазе  $g_{\perp}$  близок к неусредненному  $g_{\perp}$  для плоских молекул в монокристалле [13]. Это означает, что направления  $g_{\perp}$  плоских молекул, охваченных обменом в мезофазе, или, другими словами, длинные оси комплексов (одно из направлений  $g_{\perp}$ ) должны совпадать. б) В магнитном поле для комплексов 6-12 наблюдается сильная ориентация только плоских молекул.

В мезофазе от плоских комплексов наблюдается стеклообразный спектр ЭПР. Этот факт согласуется с наличием у молекул фазы смектического типа, характеризующейся большой вязкостью.

Анализ [14] угловой зависимости спектров (рис. 3.7) показывает, что в магнитном поле плоские молекулы ориентируются длинными осями не вдоль (как это наблюдается для диамагнитных жидких кристаллов), а перпендикулярно внешнему полю. Эта аномалия связана с парамагнетизмом молекул и объясняется тем, что максимальная компонента  $g$ -фактора направлена перпендикулярно длинной оси комплекса, т.е. направление максимальной парамагнитной восприимчивости мезофазы ортогонально директору.

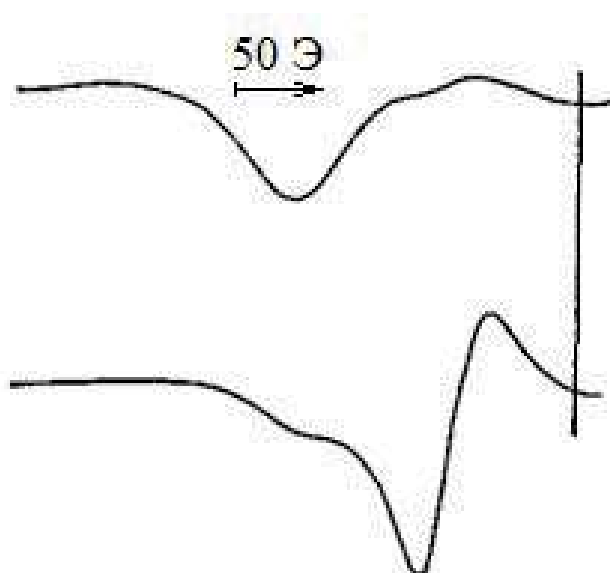


Рис. 3.7. Спектры мезофазы соединения 9 для двух взаимно ортогональных ориентаций образца во внешнем магнитном поле. Верхний спектр соответствует первоначальной ориентации образца, при которой произошел переход из  $S_A$  в  $S_C$ -фазу

Наиболее вероятной, на наш взгляд, формой структурной организации групп тетраэдрических комплексов являются маловязкие изотропные капли жидкости. Действительно, спектр тетраэдрических комплексов в области мезофазы изотропен, хотя  $g$ -фактор имеет значительную анизотропию. Такая форма может быть обусловлена как изотропным вращением, так и спиновым обменом хаотически ориентированных в пространстве молекул. Такая хаотическая структура, а так же то обстоятельство, что искаженные комплексы не ориентируются в магнитном поле, не совместимы с наличием у этого типа молекул мезофазы. Наконец, поведение спектров при стекловании и плавлении образцов 2 части ряда а) указывает на малую вязкость аморфных групп тетраэдрических комплексов.

Число молекул в каждой из этих групп для комплексов I части ряда (за исключением соединения 3) по-видимому, должно быть значительно больше, чем для комплексов II части, или, другими словами, размеры группы искаженных молекул в двух частях ряда должны сильно различаться. Действительно, слабое изменение форм симметричной линии при стекловании комплексов I части ряда означает, что спектры тетраэдрических молекул в стекле усреднены спиновым обменом. Условие полного усреднения обменом анизотропии  $g$ -фактора требует: а) хаотической ориентации частиц; б) достаточно большого числа частиц, охваченных обменом в группе, чтобы (по статистическим причинам) всевозможные ориентации молекул были реализованы с равной вероятностью.

С другой стороны, спектры тетраэдрических комплексов II части ряда при стекловании становятся существенно анизотропными (рис. 3.8, б). Это означает, что число молекул в группе слишком мало, чтобы магнитные параметры усреднились полностью.

При охлаждении мезофазы (т.е. по мере дальнейшего увеличения плотности молекул) проявляются следующие различия уже в ряду мезоморфных молекул. А) Судя по значениям  $g$ -факторов симметричной линии (табл. 3.2), степень искажения молекул у низших гомологов больше, чем у высших. Б) Мезофаза низших гомологов не ориентируется, а высших ориентируется магнитным полем. В) Степень разделения двух типов молекул различна для разных частей ряда; комплексы II части образуют более дисперсную систему. Это обстоятельство, видимо, объясняет склонность соединений II части застекловываться. Как известно, наличие примесей в системе затрудняет ее кристаллизацию.



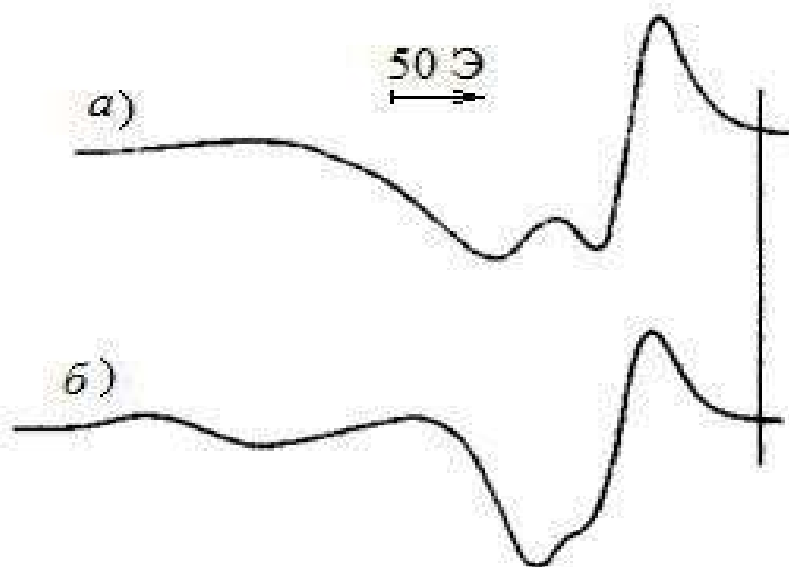


Рис. 3.8. Спектры ЭПР застеклованных образцов: а) соединение 5, б) соединение 9

Таким образом, вероятный процесс образования мезофазы и ее структуры в общих чертах можно представить себе следующим образом. В разбавленном растворе все комплексы, включая и немезоморфные, имеют одинаковую, почти плоскую транс-конфигурацию. Уже в изотропном расплаве, где плотность и характер межмолекулярных взаимодействий иные, чем в растворе, проявляются различия между молекулами. Мезоморфные молекулы остаются плоскими, немезоморфные искажаются и тем самым теряют способность образовывать мезофазу, для существования которой важное значение имеет анизотропия формы образующих ее частиц. В самом начале мезофазы часть плоских комплексов меди с увеличением плотности образца переходит в тетраэдрически искаженную форму, как бы готовясь к образованию кристаллической решетки. Поступательное движение частиц в этот момент еще достаточно интенсивно и искаженные молекулы, утратив мезоморфные свойства, ведут себя как чужеродная примесь. По мере увеличения плотности фазы «примесные» молекулы начинают концентрироваться в виде отдельных микроскопических изотропных капель, а плоские молекулы образуют смектрическую фазу. В результате, будучи изначально гомогенной в изотропной фазе, становится гетерофазной в области мезофазы.

### 3.5. Влияние геометрии хелатного узла на проявление жидкокристаллических свойств в комплексах переходных металлов с основанием Шиффа<sup>7</sup>

В последние годы появились сообщения о получении комплексных соединений, проявляющих жидкокристаллические (мезоморфные) свойства [15-17]. Обладающие жидкокристаллическими свойствами металлокомплексные соединения хорошо растворимы в алканах, способны образовывать мицеллы, имеют необычные термохромные свойства; среди производных этого класса ведется поиск веществ с одномерной проводимостью [16]. Одним из аспектов взаимосвязи между структурой и мезоморфными свойствами является влияние атома металла на мезоморфные свойства комплексов [20].

Мы получили и исследовали комплексы ряда металлов с одинаковыми лигандами с целью выявления факторов, определяющих наличие мезоморфизма координационных соединений.

Синтезированные соединения — бис[2-(4-октилоксифенилимино)метил-3-гептилоксифеноляты] металлов ( $2^+$ ) имеют структуру, приведенную на рис. 3.9.

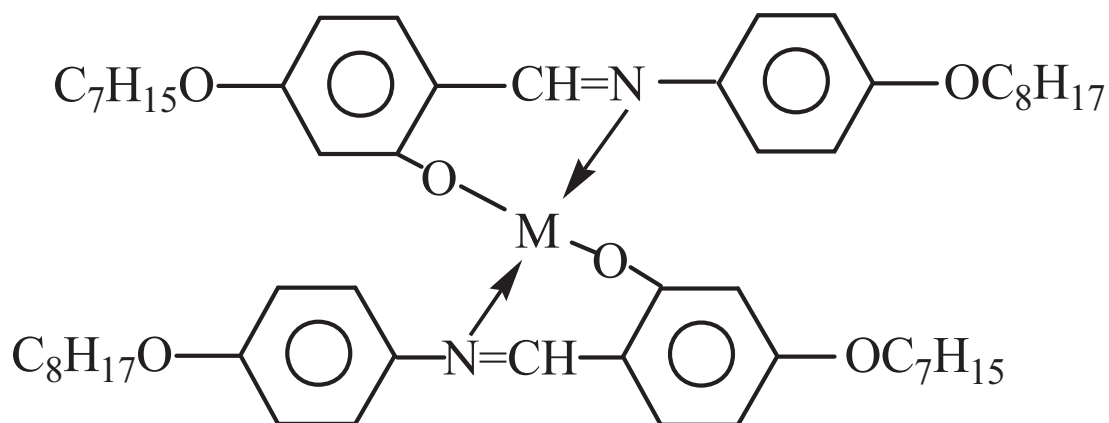


Рис. 3.9. Структура комплексов переходных металлов ( $2^+$ ) с основанием Шиффа,  $M = \text{Ni(IV)}, \text{Cu(II)}, \text{V(V)}, \text{Pd(II)}$

Синтез комплексов меди (II) и ванадила (V) описан нами ранее [17]. Остальные соединения получены темплатным синтезом при кипячении в этаноле ацетата соответствующего металла [для комплекса (II) применялся тетрахлорпалладоат калия I с 4-гептилокси-салици-

<sup>7</sup>Журнал общей химии, 1988, Т.58, В.6

Ю.Г. Галяметдинов, И. Г. Бикчантаев, И. И. Овчинников

ловым альдегидом (II) с последующим добавлением к реакционной смеси 4-октилоксианилина (III). Структура и строение комплексов подтверждены данными элементного анализа, ИК, ПМР и ЭПР-спектроскопии. Полученные соединения представляют собой поликристаллические порошки, хорошо растворимые в полярных (хлороформ, ацетон) и неполярных (бензол,  $CCl_4$ , декан) растворителях.

Исследования, проведенные методами поляризационной политермической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии, показали, что все комплексы термически устойчивы в пределах 254-210°C, но имеют различный характер фазовых переходов (табл. 3.3). Комплексы цинка, кобальта и никеля ведут себя как обычные вещества, т. е. при плавлении кристалл превращается в жидкость (Ia-в). Другая группа металлов – медь, ванадий, палладий – образуют комплексы, обладающие ЖК свойствами (Iг-е). Среди мезоморфных производных следует отметить соединение (Iе).

Таблица 3.3

**Температуры (энтальпии) фазовых переходов комплексов (Iа-е)**

№ комплекса	Температура (энтальпия) фазовых переходов					Ширина мезофазы, ΔT, °C
	K <sup>a</sup> - S <sub>C</sub>		S <sub>C</sub> - S <sub>A</sub>	S(K) - 1		
	T, °C	ΔH, кДж/моль	T, °C	T, °C	ΔH, кДж/моль	
Ia	—	—	—	127	—	0
Iб	—	—	—	119	—	0
Iв	—	—	—	135	—	0
Iг	142	45.6	156	165	10.5	23
Id	151.8	34.7	170	179.8	9.6	28
Ie	164.5	33.1	198	209	9.2	44.5

Попытки получения мезоморфных координационных соединений палладия на основе замещенных  $\beta$ -дикетопов [19] и дитиолов [20] не привели к успеху. В последнем случае авторы объясняют отсутствие мезоморфизма образованием димеров плоско-квадратных комплексов с такой высокой энергией диссоциации связи Pd-Pd, что

<sup>a</sup>Фазы:  $K$  — кристаллическая,  $S_C$  — смектическая C,  $S_A$  — смектическая A,  $I$  — изотропная жидкость.

кристалл при плавлении превращается в изотропную жидкость без перехода димеров в мономеры, которые, возможно, образовали бы мезофазу. Аналогичные дитиолаты Ni и Pt имеют мезофазу, причем в интервале температур ниже точки плавления комплекса Pd. Температуры фазовых переходов, как отмечено в работе [20], изменяются симбатно прочности связи металл-металл :Pd>Pt>Ni.

Как видно из табл. 3.3 межмолекулярное взаимодействие (включающее взаимодействие металл-металл), влияющее на температуры плавления кристаллов, изменяется аналогично данным работы [6]. Однако если дитиолатные комплексы никеля мезоморфны, а палладия – немезоморфны, то для комплексов этих же металлов с основанием Шиффа (Iв, е) наблюдается обратная картина: комплекс никеля не проявляет, а комплекс палладия проявляет жидкокристаллические свойства. Как будет показано ниже, способность комплексов образовывать мезофазу определяется в основном их конформацией, а не взаимодействием металл-металл.

Все жидкокристаллические комплексы (Iг-е) имеют одинаковые типы мезофаз – смектические мезофазы С и А, т. е. обладают смектическим полиморфизмом. Идентичность проявления мезоморфных свойств в комплексах (Iг-е) свидетельствует об одинаковом способе упаковки молекул этих соединений в мезофазе. а поскольку упаковка молекул определяется в основном их геометрией, то можно предполагать большое сходство геометрического строения жидкокристаллических металлокомплексов. Смена атома металла в данном случае изменяет величину межмолекулярного взаимодействия, что находит отражение в зависимости температур и интервалов фазовых переходов от атома металла. Так, например, межмолекулярное взаимодействие, наиболее сильное в случае палладия, обеспечивает более прочную упаковку в смектических слоях его комплексов. Следствием этого являются более высокая температура разрушения смектического слоя (переход  $S_A-I$ ) и в итоге более широкий интервал (45°C) существования мезофазы соединения (Iе).

ИК спектры соединений (Iа-е), снятых в виде порошков, растертых в вазелине, в области 400 – 4000 см<sup>-1</sup> практически идентичны, что указывает на отсутствие существенных различий в строении лиганда. С учетом этого можно предположить, что геометрия исследованных молекул отличается конформацией координационного узла.

В обзоре [21] приводятся сведения о конформации координационного узла в комплексах переходных металлов с основаниями

Шиффа. Основываясь на данных этой работы, можно достаточно определенно считать, что в кристаллическом состоянии – предшественнике мезофазы, комплексы с N-арилсалицил-альдимидами имеют плоскоквадратное строение координационного узла, а комплексы кобальта и цинка – тетраэдрическое. Для комплексов ванадия реализуется структура квадратной пирамиды с атомом кислорода связи V-O в ее вершине [11].

Известно, что условиям существования мезофазы смектического типа (слоистая упаковка молекул) отвечают анизометрические молекулы палочкообразной формы с гибкими алкоксильными (алкильными) цепочками на торцах. Геометрия исследованных мезоморфных соединений может быть изображена условно (рис. 3.10, а и б).

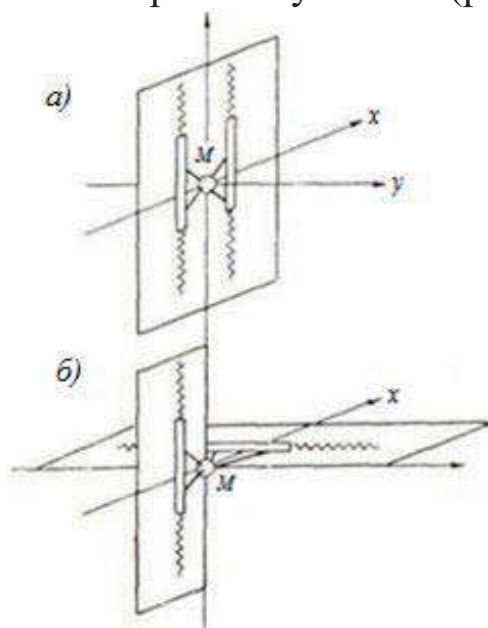


Рис. 3.10. Геометрия комплексов (1) с плоской а) и тетраэдрической б) конформацией хелатного узла

Данные табл. 3.3 позволяют рассматривать отсутствие и наличие жидкокристаллических свойств в связи с конформацией координационного узла; жидкокристаллические свойства отсутствуют в соединениях (Ia) и (Iб), поскольку из-за тетраэдрической конформации координационного узла их геометрия (рис. 3.10, б) не способствует формированию мезофазы; наоборот, в комплексах (Iд, е) плоская геометрия координационного узла обуславливает (согласно рис. 3.10 а), возможность возникновения жидкокристаллического состояния, что и реализуется на практике.

Проведение корреляций между структурой и мезоморфными свойствами комплексов меди и никеля требует в каждом конкретном



случае специального рассмотрения, что связано с высокой лабильностью координационного узла в комплексах этих металлов с N-арил-салицилальдимидами [21, 22].

Хотя никель находится в одной подгруппе с палладием и имеет сходное с ним электронное строение, их свойства могут быть весьма различны. Эти различия объясняются [23] способностью атома никеля образовывать тетраэдрические комплексы за счет небольшой разницы энергии стабилизации кристаллического поля между квадратно-плоскостным и тетраэдрическим окружением иона. Отсутствие мезоморфных свойств комплекса никеля (Iv) может быть объяснено, как и для комплексов кобальта и цинка, неплоским строением координационного узла никеля, что установлено нами при исследовании соединения (Iv) методами ПМР, ЭПР и электронной спектроскопии.

Известно [22], что комплексы никеля с неплоской геометрией координационного узла являются парамагнитными соединениями, а с плоской – диамагнитными. Соединение (Iv) является парамагнитным как в растворе (ПМР спектр в  $\text{CDCl}_3$  типичен для парамагнетика – уширенные, сдвинутые по полю сигналы), как и в кристалле (ЭПР спектр имеет следующие параметры:  $g 1.80 \pm 0.03$ , ширина линии  $\sim 480$  Э). В электронном спектре застеклованного расплава соединения (Iv) отсутствует поглощение в области  $16\,000\text{ см}^{-1}$ , характерное для плоских комплексов никеля [22].

По имеющимся данным, один и тот же комплекс меди с основанием Шиффа может иметь как тетраэдрическую, так и плоскоквадратную геометрию [21]. Особенно наглядно пластичность хелатного узла меди видна на примере соединения, отличающегося от комплекса (Ig) лишь тем, что в нем вместо 4-октилоксифенильного заместителя находится 4-метоксифенильный. Рентгеноструктурное исследование этого соединения показало [24], что его кристаллическая структура построена из молекул двух типов: плоской, как на рис. 3.10, а, и тетраэдрической (рис. 3.10, б), при этом угол разворота между плоскостями  $\text{CuON}$ , образуемый двумя хелатами, равен  $60^\circ$ , а геометрия лигандов практически не изменяется.

Исследуемый комплекс меди (Ig) в растворе имеет близкую к плоской транс-конфигурацию [17]. С целью выяснения взаимосвязи между геометрией комплекса (Ig) и жидкокристаллическими свойствами были сняты его ЭПР спектры в мезофазе и в изотропном расплаве. В изотропном расплаве ( $170^\circ\text{C}$ ) комплекс имеет параметры спектра, характерные для плоско-квадратной геометрии координа-

онного узла с  $g_0 2.089$ . При медленном охлаждении из расплава в мезофазе часть молекул претерпевает тетраэдрическое искажение. В результате спектр ЭПР в мезофазе (рис. 3.11) является суперпозицией двух спектров: изотропной линии с  $g_0 2.113$  и компоненты анизотропного спектра с  $g_{\perp} 2.047$  (параллельная компонента маскируется изотропной линией). Анизотропный спектр принадлежит плоским транс-идным комплексам, образующим мезофазу. Сильная ориентационная зависимость интенсивности анизотропного спектра (рис. 3.11) свидетельствует об упорядоченном расположении плоских комплексов в смектических слоях и об ориентирующем влиянии внешнего магнитного поля на мезофазу в целом. Изотропная линия принадлежит тетраэдрическим молекулам, которые, утратив мезоморфные свойства, вытесняются из мезофазы и концентрируются в микроскопические изотропные капли, не ориентирующиеся в магнитном поле[25].

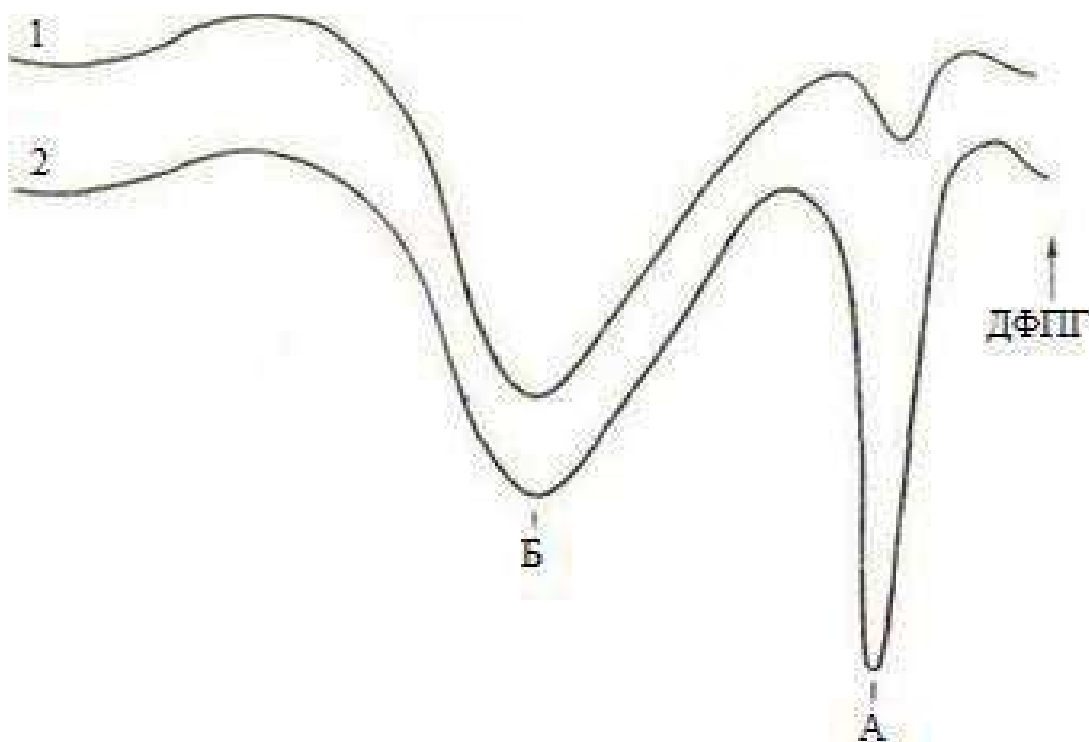


Рис. 3.11. ЭПР спектр комплекса меди с основанием Шиффа (Ig) в мезофазе, (Q-диапазон — вторая производная сигнала поглощения.

Внешнее магнитное поле: 1 — параллельно директору, 2 — перпендикулярно директору; А — перпендикулярная компонента спектра от плоских комплексов; Б — изотропный спектр от тетраэдрически искаженных комплексов; ДФПГ —  $\alpha, \alpha$ -дифенилникрилгидразил

Таким образом, исследование комплекса меди показало, что изменение конформации его координационного узла приводит к потере или к возникновению способности образовывать мезофазу, что подтверждает общую закономерность, наблюдаемую в исследуемом ряду: жидкокристаллическими свойствами обладают комплексы с плоским строением координационного узла.

Сопоставление геометрии полученных при взаимодействии основания Шиффа с двухвалентными металлами комплексов, обладающих (Cu, Vb, Pd) и не обладающих (Zn, Co, Ni, Cu) мезоморфными свойствами, выявило определяющую роль плоской конформации координационного узла в существовании жидкокристаллической фазы у соединений исследованного ряда.

### 3.6. Металломезоген с большой магнитной анизотропией<sup>9</sup>

Анизотропия электрических и магнитных характеристик определяет свойства и поведение жидких кристаллов. Ожидаемая привлекательная особенность металломезогенов редкоземельных элементов – большая величина их магнитных моментов и, что более важно, большая магнитная анизотропия. Сообщаем о синтезе (способ получения аналогичен описанному ранее [26]), измерениях статической магнитной восприимчивости в порошках и твердых расплавах, а также магнитного двулучепреломления в растворах мезогенных соединений  $L(LH)_2M(NO_3)_2$ , где  $LH = C_7H_{15}O-C_6H_3(OH)-CH=N-C_{16}H_{33}$ ,  $M = La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ . Состав указан по данным элементного анализа. Получены следующие температуры фазовых переходов (°C) и типы мезофазы, определенные с помощью поляризованного микроскопа и ДСК, а также магнитные восприимчивости (25°C), измеренные методом Фарадея ( $\chi_g \cdot 10^6 / \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ): для  $L(LH)_2La(NO_3)_2$ : C 92 S<sub>X</sub> 128 S<sub>A</sub> 149 I (-0.7); для  $L(LH)_2Gd(NO_3)_2$ : C 128 S<sub>A</sub> 146 I (15.9); для  $L(LH)_2Dy(NO_3)_2$ : C140S<sub>A</sub>142I(29.6); где C – кристаллическая, S<sub>A</sub> – смектическая, I – изотропная фазы.

Магнитные восприимчивости соединений и их температурные зависимости являются типичными для диамагнитного (La) и парамагнитных (Gd, Dy) лантаноидов. По отклонению между измеренной

---

<sup>9</sup>Известия Академии наук. Серия химическая, 1995, №4, С. 787-788.  
И.В.Овчинников, Ю.Г.Галяметдинов, А.В.Просви́рин

восприимчивостью ( $^K\chi_g \cdot ^Km$ ) для ионов металла (M) можно независимо определить число лигандов  $n$  в комплексе  $L_nM(NO_3)_2$ :

$$^K\chi_g ^Km = ^M\chi_g ^Mm + n ^L\chi_g ^Lm, \quad (3.1)$$

где  $\chi_g$  – удельная восприимчивость, а  $m$  – масса. Значения  $n \approx 3.1$  и  $3.2$  для комплексов Gd и Dy соответственно хорошо согласуется с данными элементного анализа.

Измерения магнитного двойного лучепреломления растворов комплексов в  $CCl_4$  показывают, что этот эффект не является молекулярным (эффектом Коттона-Мутона) даже для минимальных концентраций комплекса порядка  $2 \cdot 10^{-4} M$ , а обусловлен структурированием растворов (ассоциаты). Не обсуждая специфические особенности наблюдаемого эффекта двулучепреломления (неквадратичная зависимость величины эффекта, превышающего на 4 порядка молекулярный), отметим, что он пропорционален величине магнитной анизотропии надмолекулярных образований  $\Delta\chi$ , по крайней мере в области слабых магнитных полей. Апроксимированные к нулевому значению магнитного поля молярные константы  $^mP_0 \sim \Delta\alpha\Delta\chi$  эффекта магнитного двулучепреломления [27] равны  $6.3 \cdot 10^{-11}$ ,  $7.3 \cdot 10^{-11}$ ,  $1.5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно для производных La, Gd и Dy.

Ближкие химические свойства редкоземельных ионов, а также данные ИК-спектроскопии и ЯМР в растворе и в конденсированной фазе свидетельствуют об одинаковой структуре растворов серии исследованных комплексов, а следовательно, и анизотропии электронной поляризуемости  $\Delta\alpha$  этих объектов. Тогда отношение анизотропий магнитных восприимчивостей ассоциатов, а в приближении аксиальной симметрии – и отдельных комплексов ( $\Delta\chi_M$ ) равно отношению констант  $^mP_0: \Delta\chi_M(\text{La})/\Delta\chi_M(\text{Gd})/\Delta\chi_M(\text{Dy}) \approx 1/1.2/2.4 \cdot 10^3$ . Аналогичные результаты получены для растворов комплексов в хлороформе и бензоле. Одинаковые по составу и строению ЖК комплексы диамагнитного лантана и парамагнитного ( $S = 7/2$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 7.9 \text{ М.Б.}$ ) гадолиния, находящегося в S-состоянии, обладают типичной для мезогенов магнитной анизотропией. Магнитный же комплекс Dy характеризуется магнитной анизотропией, значительно превышающей анизотропию известных органических и металлосодержащих мезогенов.

### 3.7. Строение кристаллических мезогенов. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле бис-[4-(*n*-гептилокси)-N-(4'-метилфенил)-бензальдимино-2-олята] меди (2+)<sup>10</sup>

Проведены рентгеноструктурное исследование ( $a=40,50(7)$ ,  $b=11,263(4)$ ,  $c=17,175(3)$  Å,  $\beta=106,15(2)^\circ$ ,  $Z=8$ , пр.гр.  $C2/c$ ,  $R=0,063$  для 5515 отражений) и расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле бис-[4-(*n*-гептилокси)-N-(4'-метилфенил) бензальдимино-2-олята]меди (2+). Кристаллы оказались изоструктурными исследованному ранее фторфенильному производному, однако мезоморфные свойства этих соединений различны. Обсуждаются возможные причины изменения характера мезоморфизма с привлечением данных ЭПР.

Настоящая работа является продолжением структурных исследований мезогенных комплексов металлов с целью выяснения влияния положения и природы заместителей в бензальдиминолятных лигандах, а также координации атома металла на молекулярную и кристаллическую структуру и мезоморфные свойства этих комплексных соединений. Ранее нами были изучены четыре комплекса меди: бис-[4-(*n*-гептилокси)-N-(4'-фторфенил)бензальдимино-2-олят] меди (2+) (I) [28], бис-[4-(*n*-гептилокси)-N-(4'-метоксифенил)бензальдимино-2-олят] меди (2+) (II) [29], бис-[N-4-(4'-нонилоксибензоато)фенилбензальдимино-2-олят]меди(2+) (III) [30], бис-[4-(*n*-гептилокси)-N-(4'-цианофенил)бензальдимино-2-олят]мед (2+) (IV) [31].

В данном сообщении представлены результаты структурного исследования и расчета энергии межмолекулярного взаимодействия (ЭММВ) в кристалле бис-[4-(*n*-гептилокси)-N-(4'-метилфенил)бензальдимино-2-олята] меди (2+) (V), для которого проведенное ранее методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследование не обнаружило мезофазы [28].

Кристаллы V изоструктурны кристаллам I. Как и в I, атомы Cu в структуре V находятся в общем положении и координируют два кристаллографически неэквивалентных лиганда А и В. Координация атомов Cu *транс*-плоскоквадратная, дополняемая до квадратно-пирамидальной межмолекулярным взаимодействием Cu...O(1) (В)<sup>\*1</sup> на

<sup>10</sup> Координационная химия, 1990, Т. 16, №4, С. 490-498

А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, И.Г.Бикчантаев., Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников



расстоянии 2,623(3) Å, которое почти совпадает с аналогичным расстоянием 2,60 Å в I; при этом наименьшие межмолекулярные расстояния Cu...Cu в структурах обоих комплексов также совпадают (3,464(1) в V и 3,44 Å в I [29]). Найденное дополнительное взаимодействие Cu...O приводит к образованию centrosymmetрических координационных димеров (рис. 3.12).

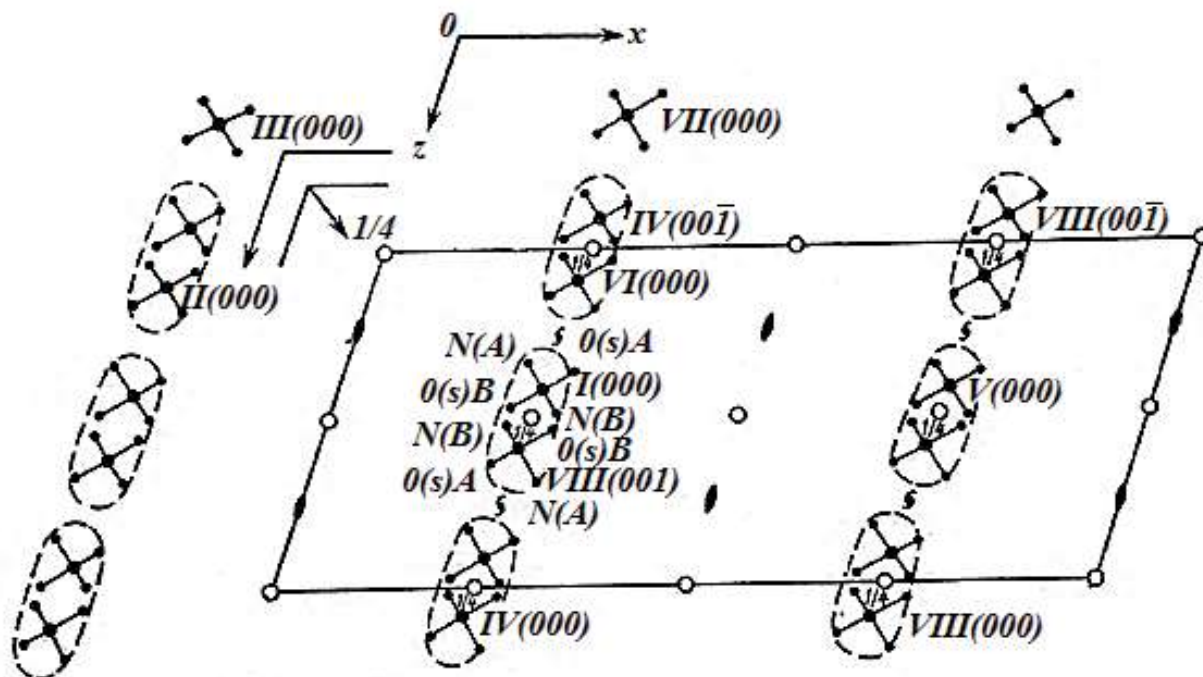


Рис. 3.12. Расположение атомов Cu и координирующих атомов в проекции  $xz$  структуры V (димеры обведены пунктиром)

Атом Cu в структуре V фактически находится в координационной плоскости O(1) (A), N(A), O(1)(B), N(B) (пл. IV, табл. 3.4): его отклонение в направлении апикального атома кислорода O(1)(B)\* составляет всего – 0,113(1) Å. Координация атомом Cu бидентатных лигандов приводит к образованию шестичленных хелатных металлоциклов, в которых атом металла отклоняется от средних плоскостей O(1), C(1), C(2), C(14), N лигандов A и B (пл. II, табл. 3.4) соответственно на – 0,471(1) и 0,426(1) Å. Следовательно, основной перегиб шестичленных металлоциклов, имеющих конформацию софы, происходит в V, как и в I-IV [28-31], по линии O(1)...N. Двугранные углы между плоскостями II(A) – IV и II(B) – IV (табл. 3.4) равны 15 и 23 соответственно, что точно совпадает с соответствующими углами в структуре I [29].

Таблица 3.4

**Плоские фрагменты и углы между плоскостями в молекуле V**

Плоскость	Атомы, определяющие плоскость	Среднее отклонение атомов от плоскости, Å	
		Лиганд А	Лиганд В
I	C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6)	0,008	0,02
II	O(1), C(1), C(2), C(14), N	0,03	0,02
III	C(15), C(16), C(17), C(18), C(19), C(20)	0,005	0,01
IV	O(1) (A), N(A), O(1) (B), N(B)	0,04	
Плоскости	Угол.град.	Плоскости	Угол.град.
I(A) – II(A)	6	I(B) – III(B)	59
I(A) – III(A)	46	II(B) – III(B)	56
II(A) – III(A)	42	II(A) – IV	15
II(A) – II(B)	8	II(B) - IV	23
I(B) – II(B)	3		

Во всех исследованных структурах I-V геометрия координирующей части лиганда характеризуется увеличенными по сравнению со стандартными значениями углами O(1)C(1)C(2), C(1)C(2)C(14), C(2)C(14)N ( $>120^\circ$ ), что объясняется условиями замыкания хелатного металлоцикла при плоскоквадратной координации Cu.

Как и в структурах I-IV, в VPh-заместители (пл. III) при атомах N лигандов А и В существенно развернуты относительно плоскостей хелатных циклов (пл. II) на 42 и  $56^\circ$  (табл. 3.4), а бензольные кольца (пл. I), сочлененные с хелатными циклами, фактически копланарны им (углы 6 и  $3^\circ$ , табл. 3.4). Указанные развороты Ph-заместителей обусловлены их стерическим отталкиванием от «чужих» хелатных циклов, которое приводит, в частности, к уменьшению валентных углов C(14)NC(15) (табл. 3.5).

Расчет ЭММВ проведен в атом-атомном приближении с учетом только дисперсионной составляющей (потенциал «6-хр») ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Согласно расчетам (табл. 3.5), наиболее сильное взаимодействие осуществляется между молекулами I(000) – VII(011) (рис. 3.12), что позволяет выделить в структуре V центросимметричные димерные ассоциаты молекул. Следующие по силе вза-

имодействия I(000) – VI(000), I(000) – VI(010) и I(000) – IV(000), I(000) – IV(001) (табл. 3.5) приводят к образованию из этих димеров молекулярных слоев, параллельных плоскости (100) (рис. 3.12). Слоистую упаковку в V можно описать тем же структурным подклассом [3], что и для I, а именно:  $\bar{1}$  (I) – Димер  $\bar{1}$ ,  $Z'' = 2 - P_{l(x)} 12_1/c1$ ,  $Z'' = 4 - C2/c$ ,  $Z = 8$ .

Таблица 3.5

**Энергии дисперсионных взаимодействий между ближайшими молекулами**

Взаимодействующие молекулы	$U_{\text{нев}}$ , ккал/моль	Взаимодействующие молекулы	$U_{\text{нев}}$ , ккал/моль
I(000) – VII(0 $\bar{1}1$ )	15,2	I(000) – III(001)	3,2
I(000) – VI(000)	9,4	I(000) – II(100)	2,1
I(000) – VI(0 $\bar{1}0$ )	9,4	I(000) – VIII( $\bar{1}\bar{1}0$ )	1,0
I(000) – IV(000)	6,1	I(000) – VIII(0 $\bar{1}\bar{1}$ )	1,0
I(000) – IV(00 $\bar{1}$ )	6,1	I(000) – II(001)	0,8
I(000) – VII(001)	3,5	I(000) – VIII( $\bar{1}00$ )	0,7
I(000) – VII(0 $\bar{1}0$ )	0,6	I(000) – VIII(00 $\bar{1}$ )	0,7
I(000) – IV(0 $\bar{1}\bar{1}$ )	0,5	I(000) – V( $\bar{1}00$ )	0,6
I(000) – IV(0 $\bar{1}0$ )	0,5	I(000) – V(0 $\bar{1}0$ )	0,6
I(000) – I(0 $\bar{1}0$ )	0,4	I(000) – III(100)	0,5
I(000) – I(010)	0,4	I(000) – V( $\bar{1}\bar{1}0$ )	0,4
I(000) – VI(0 $\bar{1}1$ )	0,3	I(000) – V(000)	0,4
I(000) – VI(001)	0,3		

В исследованной структуре ЭММВ в слое (-52,7 ккал/моль) в ~4,4 раза превышает межслоевую (-12,0 ккал/ моль, табл. 3.5), что несколько больше по сравнению с аналогичным соотношением в структуре I ( $U_{\text{слоя}}/U_{\text{между слоями}} = 3,5$ ) [31]. Следует отметить, что энергии наиболее сильных парных взаимодействий молекул в димерах и слоях структуры V на 1-3 ккал/моль превышают соответствующие взаимодействия в структуре I. Возможно, это обусловлено более «удачной» упаковкой алкильных цепей, конформация которых в структурах I и V заметно различается. Это различие приводит к увеличению внутрислоевой энергии в V (-52,7 ккал/моль) по сравнению с I (-43,6 ккал/моль), при этом межслоевая энергия одинакова в обеих структурах (12,0 в V и 12,3 ккал/моль в I).

Для структур I и II мы попытались учесть электростатическое межмолекулярное взаимодействие, которое для II, где отсутствует дополнительная межмолекулярная координация, оказалось незначительным  $U_{\text{эл.ст}} \approx 0,2$  ккал/моль [29]). Такой малый вклад  $U_{\text{эл.ст}}$  объясняется значительными расстояниями между атомами, имеющими достаточно существенные заряды (Cu, N, O). В случае же структуры I с димерными ассоциатами составляющая  $U_{\text{эл.ст.димера}} = 8,7$  ккал/моль существенно уменьшает ван-дер-ваальсово взаимодействие молекул в димерах ( $U_{\text{димер}}$ ), равное -13,9 ккал/моль [28], за счет противоположного знака. Однако полученный результат представляется маловероятным, поскольку межмолекулярная координация должна не ослаблять, а усиливать взаимодействие молекул в димерах и, следовательно, знаки  $U_{\text{эл.ст}}$  и  $U_{\text{димер}}$  должны совпадать. Это противоречие обусловлено невозможностью точного учета распределения зарядов на основании использованного нами в [29] полуэмпирического метода.

Сравнение молекулярной геометрии исследованных комплексов меди I-V и соответствующих лигандов позволяет заключить, что комплексы должны быть более склонны к проявлению смектического мезоморфизма по сравнению со своими лигандами. Это объясняется тем, что трансoidная форма комплексов приводит к увеличению молекулярной анизотропии по сравнению с молекулами лигандов ( $l_{\text{компл}}/l_{\text{лиг}} \approx 1,4$ ;  $l$  – длина молекулы). Увеличение длины молекул способствует усилению «бокового взаимодействия между ними, что необходимо для образования смектической мезофазы. Кроме того, боковое взаимодействие комплексов усиливается за счет взаимодействия координационных узлов. Преобладание смектичности комплексов по сравнению с их лигандами ярко проявляется в мезоморфных свойствах комплексов I, II и их лигандов [30]. Вместе с тем в отличие от молекул лигандов в комплексах возможно существование дополнительной межмолекулярной координации атома Cu, что и было обнаружено в структурах I, IV, V. Такая дополнительная координация в зависимости от ее силы может привести к изменению типа мезоморфизма либо вообще к исчезновению его.

Полученные структурные и энергетические данные для комплекса V предполагают проявление им смектического мезоморфизма (тогда как соответствующий лиганд образует нематическую фазу). В настоящей работе нас удалось обнаружить монотропную смектическую фазу соединения V с помощью поляризационного микроскопа, оснащенного нагревательным приспособлением. Эта фаза

появляется перед самым началом кристаллизации и существует в очень малом временном и температурном интервалах. Вероятно, поэтому она не была зафиксирована методом ДСК. По нашему мнению, причина такого поведения заключается в наличии димеров в кристаллической структуре V. Поскольку в структуре I существуют аналогичные димеры [28] и это соединение образует энантиотропную смектическую мезофазу (область ее существования  $\Delta T = 20,4^\circ$  [32]), можно предположить, что в ходе нагревания I димеры в значительной степени разрушаются. Возникновение мономеров I инициирует появление мезофазы. В случае V аналогичные димеры скорее всего сохраняются вплоть до появления изотропной жидкости. Отметим, что температуры переходов соединений I и V в изотропную жидкость фактически одинаковы:  $150,5^\circ$  для I и  $150,1^\circ$  для V [30]. При охлаждении жидкости V, состоящей из мономеров, образуется смектическая мезофаза, однако температура ее появления почти совпадает с температурой кристаллизации.

Таким образом, различное мезоморфное поведение изоструктурных соединений I и V, очевидно, объясняется различной энергией диссоциации димеров (в V эта энергия больше). Интересно отметить, что в работе [31] описаны мезоморфные свойства дитиеновых комплексов Ni и Pt. Отсутствие же мезоморфных свойств у аналогичных Pd-комплексов авторы [35] объясняют присутствием в них димеров с доминирующим взаимодействием металл-металл. Необходимо отметить, что само по себе существование димеров не обязательно должно сопровождаться исчезновением мезоморфных свойств. Более того, если димерные ассоциаты характеризуются достаточной анизометрией, то в этом случае мезоморфизм весьма вероятен. Это хорошо видно на примере *n*-*n*-алкоксибензойных кислот [32], где за счет водородных связей O...H-O образуются димеры, анизометрия которых значительно превышает анизометрию отдельных молекул. В случае I и V димерная ассоциация молекул приводит к уменьшению анизометрии, поскольку длина димера остается такой же, как и у мономера, а поперечные размеры увеличиваются. В этом случае решающую роль в образовании жидкокристаллического состояния будет играть энергия диссоциации димеров. Ее величина не должна быть очень большой, чтобы в ходе нагревания кристалла димеры разрушились еще до образования изотропной жидкости.

Наше предположение о зависимости жидкокристаллических свойств от наличия или отсутствия координационных димеров под-



тверждается данными ЭПР. Отметим, что спектры ЭПР соединений I, V идентичны и характеризуются наличием тонкой структуры и запрещенным переходом  $\Delta M_S = \pm 2$  (рис. 3.13).

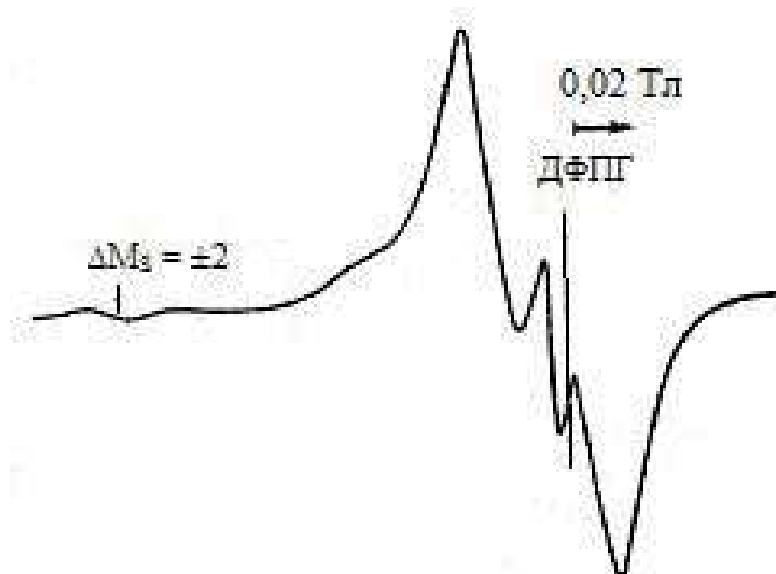


Рис. 3.13. Спектр ЭПР порошка соединения V при комнатной температуре

Эти данные объясняются существованием в кристаллах I, V координационных димеров, в которых молекулы связаны анизотропным спиновым моментом.

В спектрах монокристаллов I, V линии ЭПР от соседних магнитоэквивалентных димеров, находящихся в одном молекулярном слое (рис. 3.12), разрешены. Это свидетельствует о том, что в магнитном отношении эти димеры изолированы друг от друга. При нагревании порошка соединения I в момент образования смектической фазы А (140,1°) спектр ЭПР видоизменяется – тонкая структура исчезает и появляется спектр, характерный для мономерных комплексов меди. При дальнейшем нагревании во всем интервале смектической фазы, а также в изотропной фазе характер спектров свидетельствует об отсутствии димеров в этих состояниях. Соединение V (порошок) в ходе нагревания характеризуется аналогичным изменением спектра ЭПР, однако в этом случае тонкая структура, обусловленная координационными димерами, исчезает в момент плавления вещества в изотропную жидкость, где присутствуют только мономерные комплексы.

Таким образом, данные ЭПР показывают, что разрушение димеров в V происходит при более высокой температуре (150,1°) по сравне

нию с I (140,1°), что обуславливает монотропный смектический мезоморфизм соединения V. Другими словами, температурный интервал существования мезофазы в V в ходе нагревания как бы «проскакивается» в силу большей энергии диссоциации димеров по сравнению с I.

### 3.8. Строение кристаллических предшественников мезофаз.

#### Рентгеноструктурное исследование бис[4-(н-гептилокси)-N-(4'-метоксифенил)-бензальдимино -2-олята]никеля (2+)<sup>11</sup>

Проведено рентгеноструктурное исследование вышеназванного комплекса Ni, который в отличие от аналогичных комплексов Cu и Pd с теми же лигандами, не проявляет термотропного мезоморфизма. Строение металлохелатного узла в молекулах Ni-комплекса в кристалле плоское. Для кристалла характерно слоистое расположение молекул. Методами ЭПР и электронной спектроскопии показано, что превращение кристалл→расплав сопровождается переходом комплекса из диамагнитного в парамагнитное состояние, что указывает на изменение характера координации атома металла. Предполагается, что неплоское строение металлохелатного узла в расплаве препятствует образованию мезофазы изученного соединения.

В предыдущих сообщениях [33-38] нами были изложены результаты исследования кристаллических структур ряда мезогенных комплексов металлов с шиффовыми основаниями (рис. 3.14).

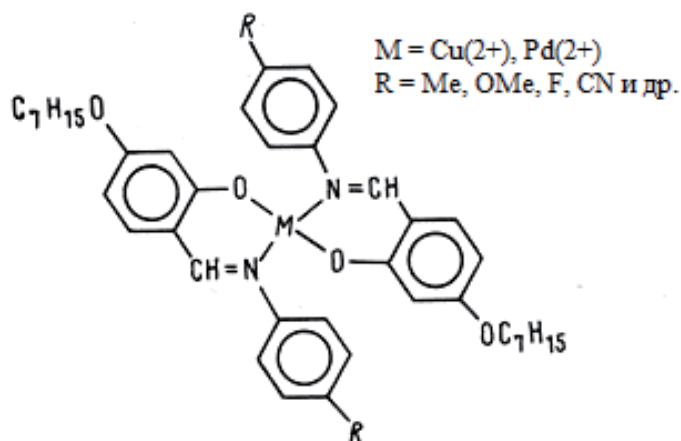


Рис. 3.14. Комплексы металлов с основаниями Шиффа

<sup>11</sup> Кристаллография, 1990, Т. 35, №3, С. 699-704

А.П.Полищук, М.Ю. Антипин, Т.В. Тимофеева, Ю.Т. Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.Г. Бикчантаев, И.В.Овчинников

Полученные данные позволили интерпретировать ЭПР-спектры кристаллов и мезофаз упомянутых соединений [39]. Было показано, что проявление мезогенных свойств связано с характером упаковки молекул в кристалле-предшественнике [33-38] и типом координации атома металла [33-38, 40]. Удалось установить, что комплексы с плоскоквадратной координацией атома металла, характеризующиеся максимально вытянутой формой молекулы, наиболее склонны к образованию мезофаз. Неплоское строение координационного узла, напротив, препятствует переходу в жидкокристаллическое состояние. Этот вывод полностью согласуется с данными ЭПР и ПМР о неплоском строении координационного узла в вышеупомянутых комплексах с  $M(2+) = Zn, Ni, Co$  и  $R=OC_8O_{17-n}$ , у которых отсутствует мезофаза [40]. Таким образом, достаточно очевидно, что комплексы разных металлов с одним и тем же лигандом должны обладать разной способностью к проявлению мезоморфизма в зависимости от характера координации атома металла. Известно, например, что в ряду комплексов с  $R=OMe$  комплекс с  $M = Ni$  (I) не образует обычной мезофазы, а комплексы с  $M = Cu(II)$  [34] и  $Pd(III)$  характеризуются появлением при нагревании мезофаз смектического типа.

Настоящая работа посвящена изучению строения комплекса I рентгеноструктурным методом и поведения I при нагревании методами ЭПР, электронной спектроскопии и оптической микроскопии.

Рентгеноструктурное исследование Ni-комплекса I показало, что он изоструктурен изученному ранее Pd- комплексу III. Это позволяет остановиться на строении молекулы I, сопоставить его со строением изоструктурного аналога III и родственного Cu-комплекса II. Молекула I в кристалле как и молекула II занимает частное положение в центре симметрии, что предопределяет *транс*-плоскоквратную координацию атома металла. В кристалле II молекулы занимают две независимые позиции симметрии  $C_1$  и  $C_2$  и имеют соответственно плоскоквадратное и тетраэдрическое строение координационного узла. При описании геометрии молекулы I в скобках будем приводить соответствующие параметры для молекул III, II ( $C_1$ ) и II ( $C_2$ ).

Шестичленный металлоцикл в молекуле I перегнут по линии  $O(1) \dots N$ , при этом образуется «ступенька» с углом между плоскостями C и D  $26^\circ$  ( $24, 21,7^\circ$ ) (табл. 3.6). Бензольное кольцо  $C(1) \dots C(6)$  (пл. А, табл. 3.6), сопряженное с металлоциклом, фактически копланарно плоскости C. В то же время бензольное кольцо  $C(15) \dots C(20)$  (пл. В) при атоме N повернуто на  $55^\circ$  ( $55, 39, 141^\circ$ ) относительно плос-

кости С (табл.3.6). Величины двугранных углов между плоскими фрагментами молекулы указывают, что общая форма центральной части молекулы далека от плоской.

Таблица 3.6

**Плоские фрагменты молекулы I**

Плоскость	Атомы, определяющие плоскость	Среднее отклонение атомов от плоскости, Å
<i>A</i>	C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6) C(15),	0,003
<i>B</i>	C(16), C(17), C(18), C(19), C(20)	0,003
<i>C</i>	O(1), C(1), C(2), C(14), N	0,003
<i>D</i>	Ni, O(1), N	-

Гептильная цепь  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$  в молекуле I характеризуется почти максимально вытянутой формой (рис. 3.14), о чем свидетельствуют и величины торсионных углов в этой цепи (табл.3.7).

Таблица 3.7

**Торсионные углы  $\tau$  (град) в молекуле I**

Угол	$\tau$	Угол	$\tau$
C(3) – C(2) – C(14) – N	176	C(5) – O(5) – C(7) – C(8)	-177
C(1) – C(2) – C(14) – N	-9	O(5) – C(7) – C(8) – C(9)	-60
C(14) – N – C(15) – C(16)	66	C(7) – C(8) – C(9) – C(10)	-179
C(14) – N – C(15) – C(20)	-119	C(8) – C(9) – C(10) – C(11)	-176
C(17) – C(18) – O(18) – C(21)	9	C(9) – C(10) – C(11) – C(12)	-179
C(19) – C(18) – O(18) – C(21)	-171	C(10) – C(11) – C(12) – C(13)	-179
C(4) – C(5) – O(5) – C(7)	-175		

Молекулы в кристалле (рис. 3.15) образуют слои, параллельные (100). Согласно расчету энергии межмолекулярного взаимодействия (ЭММВ), внутрислоевая энергия ( $-U_{\text{слоя}} = 54,3$  ккал/моль) превышает межслоевую ( $U_{\text{межсл}} = 11,2$  ккал/моль) приблизительно в 5 раз. Аналогичное соотношение энергий наблюдается в Pd-комплексе III.

Таким образом, слоистая структура и *транс*-плоскоквадратная координация атома Ni, приводящая к максимально вытянутой форме молекул, должны, как и в случае Pd-комплекса III, предопределять смектический мезоморфизм данного соединения.

Вместе с тем, хотя соединение I характеризуется двумя точками плавления, оно не обладает жидкокристаллическими свойствами, о чем свидетельствует отсутствие текстур, характерных для жидких кристаллов при наблюдении в поляризационном микроскопе. После плавления кристаллов I ( $138^{\circ}\text{C}$ ) образуется темно-зеленая изотропная аморфная масса, внешний вид которой мало изменяется при втором фазовом переходе (плавлении при  $155^{\circ}\text{C}$ ). Интересно отметить, что при повторном нагреве (через сутки) охлажденного расплава фазовый переход происходит при температуре  $348^{\circ}\text{C}$  и наступает разложение вещества. Отсутствие мезогенных свойств I можно объяснить изменением координации атомов Ni при плавлении образца.

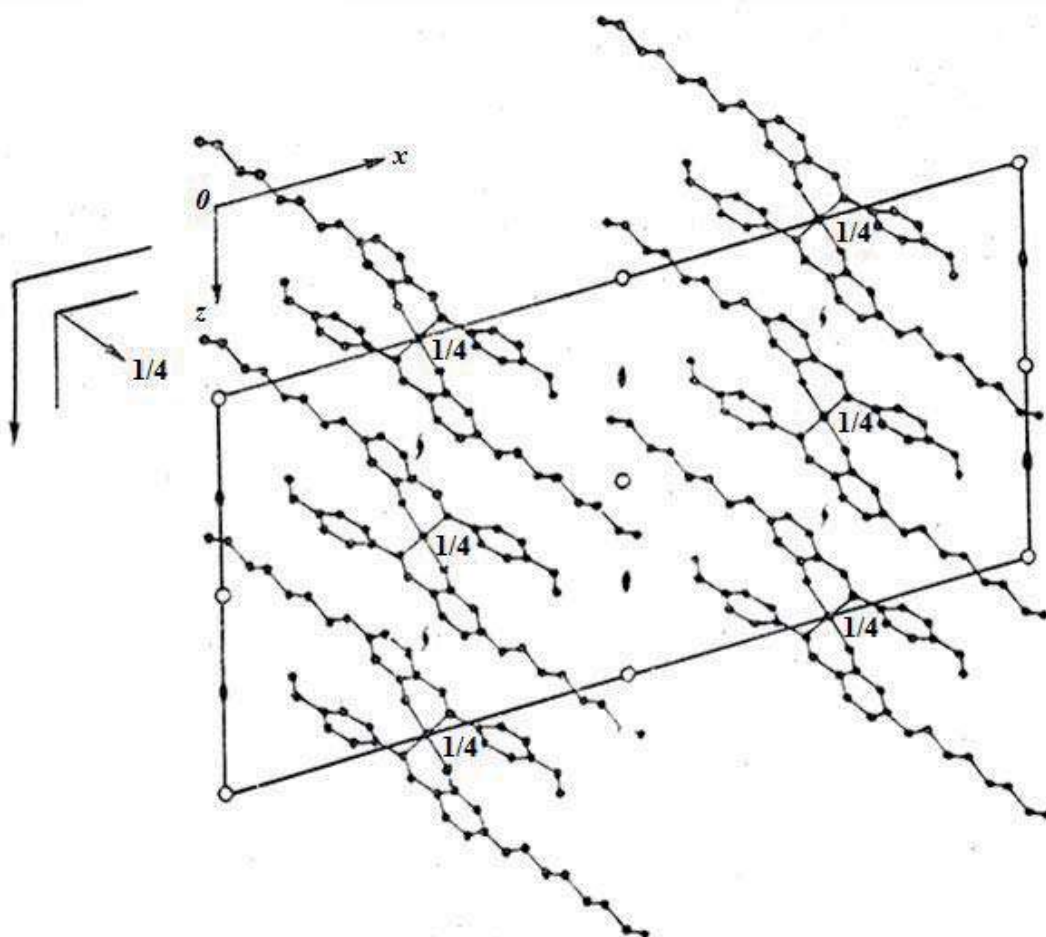


Рис. 3.15. Слоистая упаковка молекул в кристалле I (проекция на плоскость  $xz$ )



Известно, что комплексы никеля с плоской геометрией координационного узла диамагнитны, а с неплоской – парамагнитны [41, 42]. В соответствии с этим кристаллы I с плоскоквадратной координацией атома Ni действительно диамагнитны, на что указывает отсутствие сигнала ЭПР в порошке данного соединения при  $-196^{\circ}\text{C}$ . Однако после нагрева до  $140^{\circ}$  и последующего охлаждения расплава до  $-196^{\circ}\text{C}$  в спектре ЭПР появляются две широкие линии с эффективными g-факторами  $\sim 7$  и  $\sim 3$ , свидетельствующие о переходе исследуемого вещества в парамагнитное состояние. Аналогичная ситуация возникает при нагревании исходного образца I до  $160^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, как после первого ( $138^{\circ}\text{C}$ ), так и после второго ( $155^{\circ}\text{C}$ ) фазового перехода диамагнитные молекулы исходного образца I становятся парамагнитными. К сожалению, вследствие малых времен спиновой релаксации соединений Ni(2+) сигнал ЭПР для них регистрируется только при температурах, близких к температуре жидкого азота. Поэтому наблюдение конфигурационных переходов молекулы с изменением координации атома металла методом ЭПР в ходе нагревания образца и непосредственно в расплаве невозможно.

В электронных спектрах раствора диамагнитного комплекса I в хлороформе наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 354 и 610 нм. В спектре расплава после первого фазового перехода появляется дополнительный максимум в области 1005 нм. Указанные полосы сохраняются и после второго фазового перехода с небольшим изменением формы максимумов. Согласно [41], данные показывают, что диамагнитный комплекс I в растворе сохраняет первоначальную плоскую конфигурацию координационного узла, однако в ходе плавления и в расплаве он приобретает тетраэдрическую конфигурацию.

Таким образом, новое парамагнитное состояние молекул I, а также электронные спектры свидетельствуют о неплоском (тетраэдр) строении координационного узла в расплаве. Такая конфигурация приводит к развороту длинных осей лигандов друг относительно друга на достаточно большой угол. В результате этого значительно уменьшается анизотропия общей формы молекул, что делает невозможным образование мезофазы.

В обзоре [43] указано, что в растворах комплексов Ni(2+) с основаниями Шиффа, как правило, существует равновесная смесь изомеров с плоским и неплоским строением, причем свободная энергия их взаимного перехода невелика ( $\Delta F = 0,15 - 0,52$  ккал/моль в зависимости от характера заместителей в лигандах). Можно предполо-

жить, что в расплаве комплекса I равновесие смещено в сторону изомера с неплоским металлохелатным узлом. Наконец, еще одной причиной отсутствия мезоморфизма I может служить глубокое изменение молекулярной структуры, например, полимеризация соединения при плавлении, в результате чего запolyмеризовавшийся образец затем плавится с разложением при высокой температуре (348°C).

### 3.9. Парамагнитный жидкокристаллический комплекс железа (III) с основанием Шиффа<sup>12</sup>

Известные жидкокристаллические производные ферроцена являются диамагнитными соединениями [44]. Нами получен первый парамагнитный ЖК комплекс с основанием Шиффа (рис. 3.16).

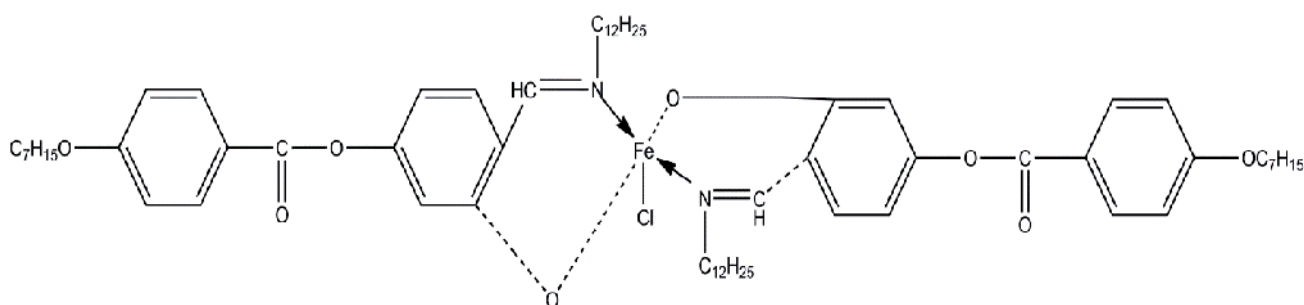


Рис. 3.16. Жидкокристаллический комплекс железа (III)

Комплекс имеет смектическую  $S_A$  мезофазу в интервале температур от 85 до 151°. Значения параметров спектров ЭПР раствора в хлороформе:  $g_1 = 2,096$ ;  $g_2 = 4,30$ .

Хлоро-бис[додецилимино-метил-(4-гептилоксибензоил-окси-4'-фенил-2-ола), нагретому до 65° прилили раствор 0,178 г ( $1,1 \cdot 10^{-3}$  моля) безводн.  $FeCl_3$  в этаноле. Смесь охлаждали, выпавший осадок красно-коричневый осадок отфильтровывали, промывали холодным спиртом, сушили в вакууме. Получили 0,7 г (60%) продукта. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ , вазелин): 1605 (C=N), 1725 (C=O). Найдено: C 69,70; H 8,48; N 2,39; Cl 3,23; Fe 4,98%.  $C_{66}H_{96}ClFeO_8N_2$ . Вычислено: C 69,75; H 8,98; N 2,47; Cl 3,13; Fe 4,93%.

<sup>12</sup>Известия Академии наук СССР, 1989, №8  
Ю.Г.Галяметдинов, Г.И.Иванова, И.В.Овчинников

### 3.10. Синтез жидкокристаллического парамагнитного комплекса меди с аминovinилкетонem и исследование строения его монокристалла и мезофазы<sup>13</sup>

Синтезирован мезогенный комплекс меди с аминovinилкетонem. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что молекулы комплекса в монокристалле ( $a=9,107$ ,  $b=11,446$ ,  $c=11,496$  Å,  $\alpha=81,06$ ,  $\beta=73,20$ ,  $\gamma=80,72^\circ$ ,  $Z=1$ ) образуют пласты, толщина которых определяется поперечными размерами молекул. При нагреве вещества наблюдаются фазовые переходы:  $Kp196Kp\ X128\ S_1187\ S_A189N192\ ^\circ C$ . Показано, что в мезофазе диамагнитная составляющая анизотропии магнитной восприимчивости вещества больше парамагнитной составляющей, в результате молекулы ориентируются длинными осями вдоль внешнего магнитного поля.

В последнее время значительно вырос интерес к мезогенным металлокомплексам в связи с возможностью практического их использования. Синтезирован ряд подобных металлокомплексов с различными типами лигандов [45-49]. Для более глубокого изучения природы ЖК свойств комплексных соединений с основаниями Шиффа [49] мы провели рентгеноструктурные исследования их монокристаллов. Анализ структурных данных показал, что важнейшую роль в образовании мезофазы играет форма координационного узла. Так, *транс*-плоскоквадратная координация металла благоприятствует возникновению ЖК фазы в силу максимально вытянутой анизотропии молекул. В то же время молекулы с тетраэдрической координацией металла не имеют такой анизотропии [50], чем и объясняется отсутствие мезоморфизма в данных металлокомплексах. Конкретное строение плоских и тетраэдрических молекул [50,51], а также их схематический анализ [52] подтверждают данный вывод для комплексов с основаниями Шиффа и аминovinилкетонами. Установлено также, что дополнительная межмолекулярная координация атома металла [53, 54] отрицательно влияет на возникновение ЖК свойств. Наконец, структурные данные, полученные для монокристаллов, позволили интерпретировать спектры ЭПР, в результате чего удалось установить не совсем обычное строение смектической мезофазы [55].

<sup>13</sup> Журнал структурной химии, 1993, Т. 34, № 6

Ю.Г. Галяметдинов, А.П. Полищук, И.Г. Бикчантаев, И.В. Овчинников

В настоящей работе мы провели синтез и исследование одного из представителей комплексов, относящихся к классу  $\beta$ -аминовинилкетонов (рис. 3.17).

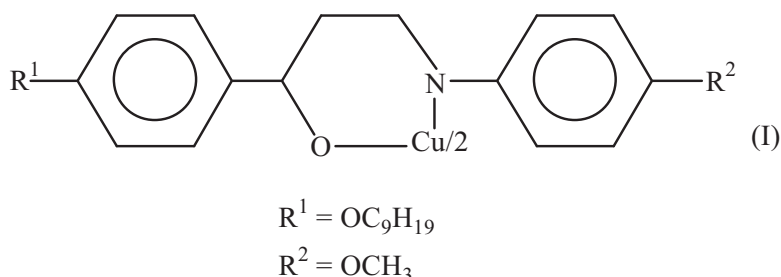


Рис. 3.17. Комплексмеди с  $\beta$ -аминовинилкетон

Кристаллы данного соединения, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной микроскопии, претерпевают следующие фазовые превращения:

$$Kp\ 196\ KpX\ 128\ S_1\ 187\ S_A\ 189\ N\ 192^\circ C\ i,$$

где  $S_1$ ,  $S_A$  — смектические,  $N$  — нематическая мезофазы,  $i$  — изотропная жидкость.

В исследованной структуре I атом Cu находится в центре симметрии, что предопределяет его *транс*-плоскоквадратную координацию. Как и в случае молекул с шиффовыми основаниями [49,50], координация металла бидентатными лигандами приводит к образованию 6-членных хелатных циклов, в которых атом Cu отклоняется от средней плоскости атомов O(1), C(1), C(17), C(18), N (пл. II, табл. 3.8) на 0,475 Å. Металлоцикл перегнут по линии O(1)..N, т.е. имеет конформацию софы, где двугранный угол между плоскостями II и III составляет 20° (см. табл. 3.8), весь конформационный узел принимает ступенчатую форму. Фенильный цикл C(19)-C(22) при атоме N развернут относительно плоского фрагмента хелатного цикла, в то же время плоскость бензольного кольца C(2)-C(7) компланарна ей (табл. 3.8).

Алкоксильная цепь характеризуется полностью трансoidной конформацией, что приводит к максимально вытянутой форме молекулы, т.е. общая форма молекулы (рис. 3.18) весьма анизометрична, что свойственно большинству мезогенных соединений.

Таблица 3.8

**Геометрические характеристики молекулы комплекса меди с  
β-аминовинилкетонем**

Плоские фрагменты в молекуле			
Плоскость	Атомы, определяющие плоскость	Среднее отклонение атомов от плоскости, Å	
I	C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7)	0.004	
II	O(1), C(1), C(17), C(18), N	0.038	
III	Cu, O(1), N	-	
IV	C(19), C(20), C(22), C(23), C(24)	0.009	
Двугранные углы между плоскостями (град)			
I – II	5	II – III	20
I – III	22	II – IV	50
I – IV	47	III – IV	70

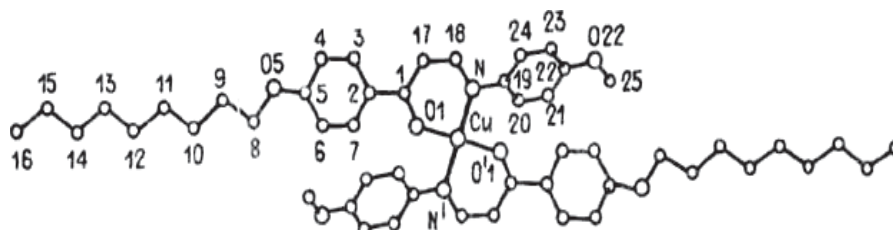


Рис. 3.18. Строение молекулы с нумерацией атомов

Атом Cu коротких контактов не имеет. Об этом свидетельствуют наблюдаемые кратчайшие межмолекулярные расстояния C...O 5,310 и Cu...C 3,951 Å. Таким образом, повышения координации до тетрагонально-пирамидальной или октаэдрической не наблюдается.

Молекулы в кристалле (рис. 3.19) образуют пласты, аналогичные тем, что были найдены в кристаллической структуре бис[N-4-(4'-нонилоксибензоатофенил-бензальдимино-2-олята]меди(2+)(II) [55].

Характерной особенностью таких пластов является их толщина, определяемая поперечными размерами молекул. Напомним, что классические слои, соизмеримые с длинными осями молекул, обнаружены нами в ранее исследованных смектогенных комплексах салицил-альдиминатов Cu и Pd [56].



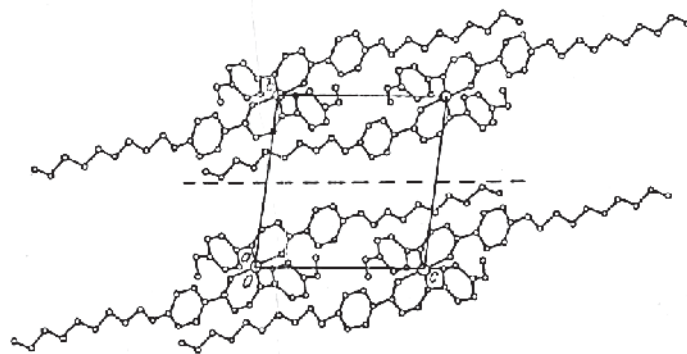


Рис. 3.19. Упаковка молекул в кристалле в проекции на плоскость (bc). Штриховой линией показана граница между пластами

В ходе образования смектической фазы координация атома остается неизменной. На это указывают спектры ЭПР застеклованной мезофазы. Последнее обстоятельство является крайне важным, так как именно плоские молекулы характеризуются максимальной анизотропией, что предопределяет мезогенные свойства комплексных соединений данного типа.

Спектр ЭПР застеклованного раствора комплекса в толуоле типичен для хелатных комплексов меди с азотно-кислородным окружением атома металла и плоской *транс*-конфигурацией хелатного узла ( $g_{\parallel} = 2,218$ ,  $A_{\parallel} = 158$  Э,  $g_{\perp} = 2,053$ ,  $A_{\perp} = 16$  Э).

Спектр ЭПР порошка комплекса при комнатной температуре представляет собой триплет (рис. 3.20, а) с  $g$ -факторами ( $g_1 = 2,165$ ,  $g_2 = 2,094$ ,  $g_3 = 2,041$ ). Отсутствие в спектре сверхтонкой структуры от атомов меди указывает на то, что комплексы в кристаллической решетке связаны изотропным спиновым обменом. При нагреве образца в точке первого фазового перехода ( $+96^{\circ}\text{C}$ ) характер спектра ЭПР существенно изменяется (рис. 3.20, б). Появление СТС в спектре свидетельствует о нарушении спинового обмена между комплексами, вызванном перегруппировкой молекул в результате фазового перехода. Вид и параметры этого спектра ( $g_{\parallel} = 2,210$ ,  $g_{\perp} = 2,036$ ,  $A_{\parallel} = 171$  Э) подобны таковым для порошка соединения (II). При дальнейшем нагреве образца спектр практически не меняется вплоть до  $+147^{\circ}\text{C}$ , т.е. в начале смектической  $S_1$ -фазы сохраняется структура твердокристаллической фазы КрХ, и только при температурах выше  $+147^{\circ}\text{C}$  эта структура нарушается и появляется обменно-суженный спектр (рис. 3.20, в), похожий на спектры ранее изученных нами смектогенных комплексов меди с основанием Шиффа.

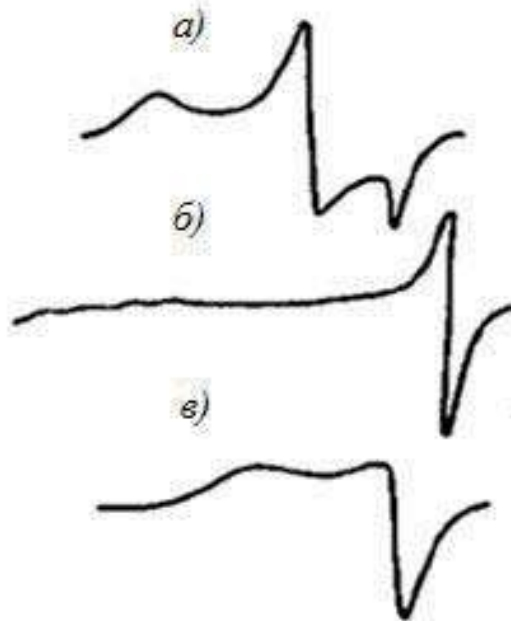


Рис.3.20. Спектры ЭПР в Кр 1-фазе а), Кр Х-фазе б) и  $S_1, S_A$ -фазах в)

Высокополевою линию на рис. 3.20в) с  $g = 2,055$  так же, как и ранее [57], мы связываем с длинной осью молекул, низкополевою линию с  $g = 2,131$  – с короткими осями молекул. Фазовый переход  $S_1 \rightarrow S_A$  не сказывается на спектре ЭПР. При переходе в нематическую фазу резко возрастает интенсивность линии с  $g = 2,055$ , а интенсивность второй линии падает. При обратном переходе из нематической в смектическую фазу появляется угловая зависимость интенсивности линий ЭПР (рис. 3.21).

Такие особенности спектров позволяют сделать однозначный вывод о том, что в нематической фазе длинные оси молекул, а значит, и директор жидкого кристалла ориентируются вдоль внешнего магнитного поля. В [56] нами было установлено, что длинные оси мезогенных комплексов меди с основанием Шиффа ориентируются в мезофазе ортогонально магнитному полю, что объясняется превышением парамагнитной составляющей анизотропии магнитной восприимчивости вещества над диамагнитной составляющей. В соединении I хелатный цикл вносит больший по сравнению с комплексами с основанием Шиффа вклад в анизотропию диамагнитной восприимчивости комплекса, в результате анизотропия парамагнитной составляющей становится меньше диамагнитной и молекулы комплексов, так же как и лиганды, ориентируются длинными осями вдоль магнитного поля.

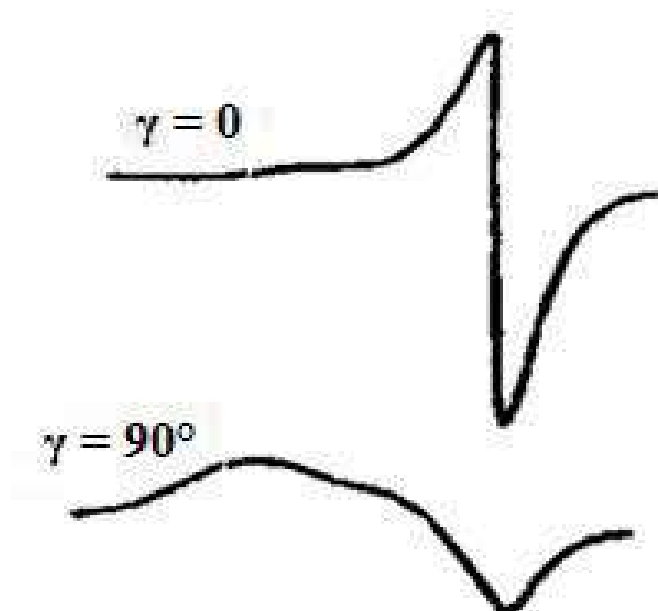


Рис. 3.21. Угловая зависимость спектра ЭПР в  $S_A$ -фазе. Директор направлен вдоль внешнего магнитного поля (верхний рисунок) и перпендикулярно (нижний рисунок)

Подчеркнем, что по-разному ориентирующиеся комплексы I (рис. 3.17) и III (рис. 3.22) имеют одинаковое количество фенильных колец в своем составе.

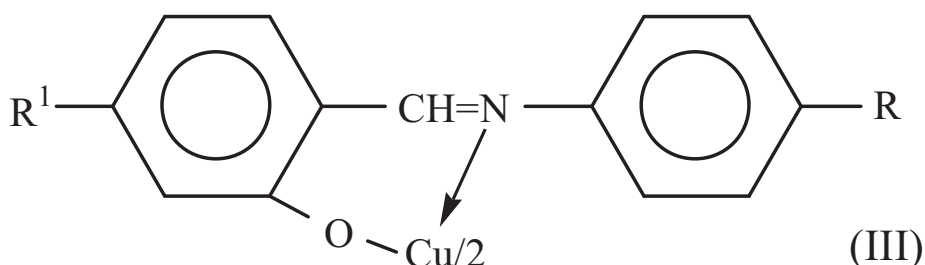


Рис. 3.22. Комплекс меди с  $\beta$ -аминовинилкетон

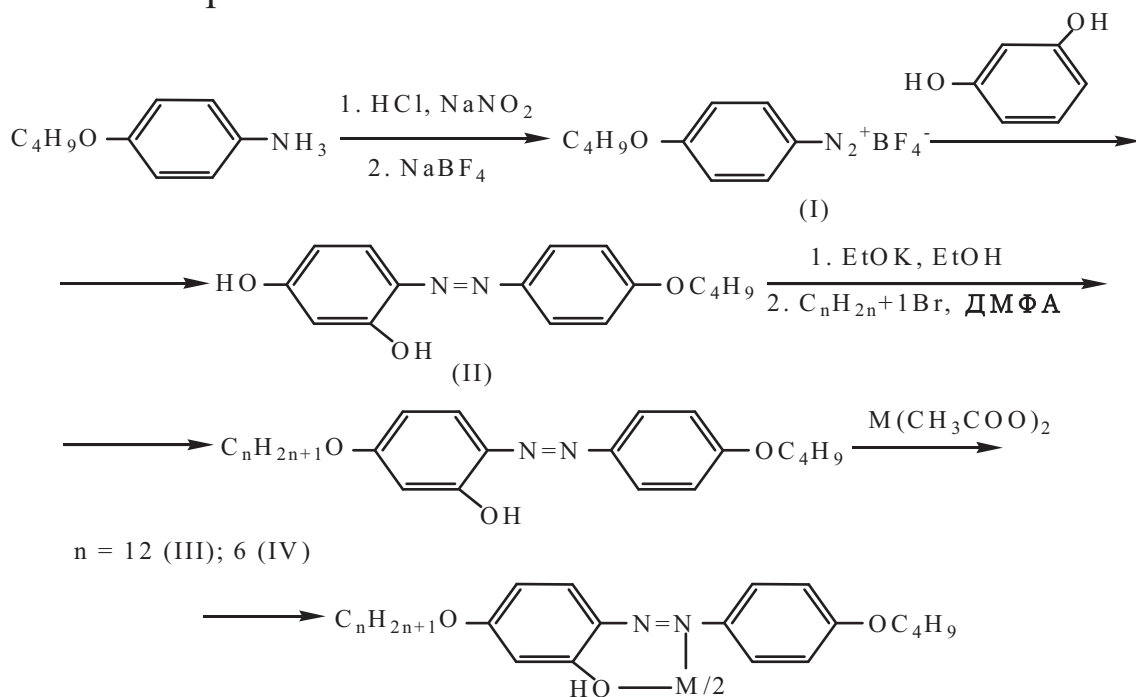
Связь знака анизотропии магнитной восприимчивости вещества с составом молекул отмечена нами ранее [57], также для ряда мезогенных комплексов меди с основанием Шиффа. Установлено, что в мезофазе комплексы, имеющие более четырех фенильных колец на молекулу, ориентируются длинными осями вдоль магнитного поля, в противном случае – перпендикулярно полю.

### 3.11. Комплексы жидкокристаллических о-гидроксиазосоединений Cu(2+) и Pd(2+)<sup>14</sup>

Получены жидкокристаллические о-гидроксиазосоединения и на их основе комплексы с Cu(2+) и Pd(2+), структура которых исследована методами ЭПР-, ИК-, УФ-спектроскопии. Рассмотрена связь структуры комплексов с их мезогенными свойствами.

В последнее время получен целый ряд жидкокристаллических (ЖК) металлокомплексов [58-61], среди которых достаточно изучены комплексы на основе о-гидроксиазометинов [58, 59], многие из которых обладают мезогенными свойствами в широком интервале температур. Можно предположить, что металлокомплексы структуроподобных о-гидроксиазосоединений также будут обладать ЖК-свойствами.

С этой целью была проведена работа по получению ЖК о-гидроксиазосоединений и комплексов на их основе. Синтез осуществлялся по рис. 3.23.



$M = Pd(2+)$ ,  $n = 12$  (V);  $6$  (VII);  $M = Cu(2+)$ ,  $n = 12$  (VI);  $6$  (VIII).

Рис. 3.23. Комплексы на основе о-гидроксиазометинов (оснований Шиффа)

<sup>14</sup>Изд-во АН СССР. Известия АН СССР. Серия химическая, 1991. Т. 40, №12, С. 2505-2508

Ю.Г. Галяметдинов, П.В. Ягин, И.В. Овчинников

Структура полученных соединений подтверждена данными ПМР-, ИК-, УФ- и ЭПР—спектроскопии. Наличие в слабом поле синглета в области 13,07 м.д. (III) хорошо согласуется с аналогичными данными ПМР для о-гидроксиазосоединений [62], в которых о-гидроксигруппа участвует в образовании прочной внутримолекулярной водородной связи. Аналогичный вывод можно сделать на основании данных ИК-спектроскопии: в области 3000-3600 см<sup>-1</sup> отсутствует поглощение свободной гидроксильной группы, что характерно для о-гидроксиазосоединений [63]. При комплексообразовании в спектре ПМР (V), (VII) исчезает сигнал о-гидроксильного протона. Образование парамагнитных комплексов (VI), (VII) исчезает сигнал о-гидроксильного протона. Образование парамагнитных комплексов (VI), (VIII) однозначно фиксируется методом ЭПР-спектроскопии.

В ИК-спектрах (III)-(VIII) полоса (Ph-O) смещается из области 1290 см<sup>-1</sup> (Ph-OH) в область 1320 см<sup>-1</sup> (Ph-OM).

Для комплексов Pd(2+) характерно при комплексообразовании с аналогичными по структуре лигандами появление новой полосы поглощения (ПП) в электронных спектрах в области 520 нм [64], что наблюдается для (V) имеющего дополнительную по сравнению с лигандом (III) ПП  $\lambda_{\max}=523$  нм. При образовании комплекса с медью (VI) ПП лиганда с  $\lambda_{\max}=429$  нм претерпевает bathochromic сдвиг на 29 нм с одновременным увеличением интенсивности.

ЖК-свойства синтезированных соединений исследовали методами поляризационной политермической микроскопии. Температуры фазовых переходов приведены в табл. 3.9.

Известны о-гидроксиазосоединения, обладающие ЖК-свойствами [65, 66], однако нами в качестве терминальной группы вместо —C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> использовано —OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Сравнение температур фазовых переходов для (4) и близкого по структуре 4-гексилокси-4'-бутил-2-гидроксиазобензола K17N82I [67] показывает, что введение атома кислорода в заместитель в о-гидроксиазосоединениях как и в азометинах повышает температуры фазовых переходов без существенного изменения ширины интервала мезофазы и ее типа (табл. 3.9).

Отсутствие ЖК-свойств у комплексов (5)-(8) неожиданно. Причиной отсутствия мезогенных свойств может быть: а) неплоское, сильно искаженное строение координационного узла К — кристаллическая, N — нематическая, I — изотропная фазы, понижающего анизотропию комплексов [67]; б) сильное межмолекулярное взаимодействие, значительно повышающее температуру плавления.



Таблица 3.9

**Температуры фазовых переходов и параметры электронных спектров соединений (3)-(8)**

Соединение	Температуры фазовых переходов, °С			Максимумы полос поглощения $\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ , л/моль·см)
	K <sup>I</sup> →N	N→I	K→I	
(III)	77,0	111,2	-	390(4,37), 429(4,19)
(IV)	67,5	121,7	-	-
(V)	-	-	203 разл.	323(4,35), 372(4,42), 523(4,12)
(VI)	-	-	175	369(4,31),458(4,32)
(VII)	-	-	234 разл.	-
(VIII)	-	-	197	-

На основании данных ЭПР  $g_{II}=2,200$ ,  $A_{II} = 164 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (VI), (VIII) (раствор  $\text{CHCl}_3$  – толуол, 1:1 застеклован при 77 К) можно сделать вывод, что полученные комплексы меди имеют плоское, *транс*-строение координационного узла. Это хорошо видно при сравнении с данными для бис(бензазо- $\beta$ -нафтолато)меди(2+):  $g_{II}=2,205$ ,  $A_{II}=169,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , для которого плоское строение комплекса установлено на основе данных рентгеноструктурного анализа [68]. Данные ЭПР показывают, что плоское строение комплексов меди(VI), (VIII) сохраняется и при плавлении кристаллов. Известно, что комплексы  $\text{Pd}(2+)$  с о-гидроксиазосоединениями, имеющие плоское строение [69], характеризуются как и в нашем случае, ПП в области 520 нм [64].

Таким образом, отсутствие мезоморфных свойств полученных комплексов не связано с изменением геометрии их координационного узла по сравнению с таковой в мезогенных комплексах с основаниями Шиффа.

Мы предположили, что имеет место скрытый характер перехода мезофаза-изотропная жидкость, когда температурный интервал существования мезофазы лежит ниже температуры плавления соединения. Часто это обнаруживается при переохлаждении вещества.

Для изучения такой возможности был проведен поиск температур скрытого перехода по методу составления смесей исследуемого

<sup>a</sup>К- кристаллическая, N – нематическая, I – изотропная фазы

вещества с жидким кристаллом с известными температурами и типами фазовых переходов с последующей экстраполяцией данных температур фазовых переходов смесей на чистое вещество [70]. При составлении смесей использовали 1,4-бис(4-гексилоксибензоил-окси)бензол. Для соединения (VII) верхняя граница существования мезофазы находится в области  $162 \pm 5^\circ$ , для (VI) при  $80^\circ$ .

Таким образом, в отличие от аналогичных по структуре о-гидроксиазометиннов, комплексы о-гидроксиазосоединений с  $\text{Pd}(2+)$  и  $\text{Cu}(2+)$  не проявляют мезогенных свойств вследствие того, что их температуры переходов в ЖК-состояние находятся ниже температур плавления. Известно, что в азометинах бензольные кольца акомпанарны, азосоединения имеют плоскую структуру [71]. И хотя в комплексах такое различие частично нивелируется, по-видимому, именно копланарное положение бензольных колец обеспечивает возможность более тесного контакта молекул. Это определяет более сильное межмолекулярное взаимодействие в кристалле и, следовательно, повышенные температуры плавления.

### Список литературы

1. Mueller-Westerhoff, U.T. Mesomorphic Transition Metal Complexes. 4. Dithiene Complexes of Ni, Pd, and Pt / U.T. Muller-Westerhoff, A. Nazzol, R.J. Cox, A.M. Giroud // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1980. – Т. 56. – №.8. – С. 249-255.
2. Piechocki, C. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors / C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios // Journal of the American Chemical Society. – 1982. – Т. 104. – №.19. – С. 5245-5247.
3. Торгова, С.И.. Жидкие кристаллы и их практическое применение / С.И. Торгова, В.Т. Лазарева, В.В. Титов, Б.М. Болотин. – И.: Изд-во ИГУ, 1976. – 130-134 с.
4. Destrade, C. Mesomorphic Polymorphism in Some Disc-Like Compounds / C. Destrade, M.C. Mondon-Bernaud, N.H. Tinh // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1979. – Т. 49. – №.6. – С. 169-174.
5. Giroud, G. Thermotropic transition metal complexes discogens and their smectogenic intermediates / G. Giroud, J. Billard // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1983. – V. 97. – №.1. – P. 287-295.
6. Billard, J. Mesomorphic derivatives of ferrocene / J. Billard // Molec. crystals and liquid crystals. – 1976. – V. 34. – №.5. – P. 117-121.

7. Болотин, Б.М. Жидкие кристаллы / Б.М. Болотин, М.В. Лосева. – М.: Химия, 1979. – 9-34 с.

8. Marcos, M. Synthesis and study of new mesogen compounds: 4-alkoxy-2-hydroxy-4'-substituted- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dimethylbenzalazines. Correlation analysis between TN–I transition and electronic parameters in five series of liquid crystals / M. Marcos, E. Melendez // Canadian journal of chem. – 1985. – V. 63. – №. 11. – P. 2922-2925.

9. Овчинников, И.В. Жидкокристаллические комплексы оснований Шиффа с медью / И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, Л.М. Ягфарова // ДАН СССР. – 1984. – Т. 276. – №.1. – С. 126-128.

10. Mueller-Westerhoff, U.T. Mesomorphic transition metal complexes. 4. dithiene complexes of Ni, Pd, and Pt / U.T. Muller-Westerh, A. Nazzol, R.J. Cox, A.M. Giroud // Molecular crystals and liquid crystals. – 1980. – V. 56. – №.8. – P. 249-255.

11. Piechocki, C. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors / C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillion, P. Weber // Jour. of the Amer. Chem. Soc. – 1982. – V. 104. – №19. –P. 5245-5247.

12. Yokoi, H. ESR and optical absorption studies of various bis (n-salicylidenealkylaminato) copper (II) complexes with tetrahedrally distorted coordination geometry / H. Yokoi // Bulletin of the chemical society of Japan. – 1974. – V. 47. – №.12. – P. 3037-3040.

13. Voronkova, V.K. Paramagnetic resonance of a Cu (II) ion in a distorted tetrahedral environment / V.K. Voronkova, M.M. Zari-pov, V.A. Kogan, Y.V. Yablokov // Physica status solidi (b). – 1973. – V. 55. – №2. – P. 747-754.

14. Полищук, А.П. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристалла бис-[4-(и-гептилокси)-N-(метоксифенилбензальди-мино-2-олята] меди (2+) / А.П. Полищук, М.Ю. Антипин, Ю.Г. Галяметдинов // Кристаллогр. – 1986. – Т. 31. – №3. – С. 466-473.

15. Giroud, A.M. Mesomorphic transition metal complexes smectic and nematic nickel dithienes / A.M. Giroud, A. Nazzal, U.T. Muller-Westerhoff // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1980. – V. 56. – P. 225-229.

16. Piechocki, C. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors / C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Guillion, P. Weber // Journal of the Amer. Chem. Soc. – 1982. – V. 104. – №19. – P. 5245-5247.

17. Овчинников, И.В. Жидкокристаллические комплексы оснований Шиффа с медью / И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова // ДАН СССР. – 1984. – Т. 276. – №1. – С. 126-128.
18. Ohta, K. Discotic Liquid crystals of transition metal complexes bis[1,3-di(p-n-octylphenyl)propane-1,3-dionato]copper(II) and bis[1,3-di(p-n-octyloxyphenyl)propane-1,3-dionato]copper(II) / K. Ohta, A. Ishii, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1985. – V. 116. – P. 299-309.
19. Bulkin, B.J. Synthesis and Thermal Properties of a Possibly Mesomorphic Palladium Chelate / B.J. Bulkin, R.K. Rose, A. Santoro // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1977. – V. 43. – P. 53-60
20. Mueller-Westerhoff, U.T. Mesomorphic transition metal complexes. 4. dithiene complexes of Ni, Pd, and Pt / U.T. Muller-Westerhoff, A. Nazzari, R.J. Cox, A.M. Giroud // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1980. – V. 56. – №8. – P. 249-255.
21. Панова, Г.В. Пространственное строение четырех координированных хелатных соединений из шиффовых оснований и их аналогов / Г.В. Панова, Н.К. Викулова, В.М. Потапов // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. – №7. – С. 1234-1259.
22. Yamada, S. The conformation and interconversion of schiff base complexes of nickel(II) and copper(II) / S. Yamada, A. Takeuchi // Coord. Chem. Rev. 1982. – V. 43. – P. 187-204
23. Кукушкин, Н.С. О причинах различия свойств комплексов никеля, палладия, платины / Ю.Н. Кукушкин, Н.С. Панина, В.Н. Яковлев // Координац. химия. - 1985. – Т. 11. – №5. – С. 579-590.
24. Полищук, А.П. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристалла бис[4-(и-гептилокси)-N-(метоксифенилбензальдимино-2-олята] меди (2+) / А.П. Полищук, М.Ю. Антипин, Ю.Г. Галяметдинов, Ю.Т. Стручков, Т.В. Тимофеева, И.В. Овчинников // Кристаллография. – 1986. – Т. 31. – №3. – С. 466-473.
25. Бикчантаев, И.Г. Тезисы V Всесоюзной конференции по жидким кристаллам и их практическому использованию / И.Г. Бикчантаев, Р.М. Галимов, И.В. Овчинников. – Иваново: ИГУ, 1985. – 135 с.
26. Галяметдинов, Ю.Г. Жидкокристаллические комплексы редкоземельных элементов с основанием Шиффа / Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, И.В. Овчинников // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1991. – №5. – С. 1232.
27. Карлин, Р. Магнетохимия / Р. Карлин. – М.: Мир, 1989. – 399 с.

28. Вульфсон, С.Г. Молекулярная магнетохимия / С.Г. Вульфсон. – М.: Наука, 1991. – 261 с.

29. Овчинников, И.В. Жидкокристаллические комплексы оснований Шиффа с медью / И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова // ДАН СССР. – 1984. – Т. 276. – №1. – С. 126-128.

30. Полищук, А.П. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристалла бис [4-(и-гептилокси)-N-(метоксифенилбензальдимино-2-олята) меди (2+)] / А.П. Полищук, М.Ю. Антипин, Ю.Г. Галяметдинов, Ю.Т. Стручков, Т.В. Тимофеева, И.В. Овчинников // Кристаллография. – 1986. – Т. 31. – №3. – С. 466-473.

31. Зоркий, П.М. Современные проблемы физической химии / П.М. Зоркий, В.К. Бельский. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 379 с.

32. Polishzhuk, A.P. Structure of crystal phases antecedent to mesophases-x-ray study and energy calculation of the crystal bis [4-(h-heptyl-oxy)-n-(normal-fluorinephenyl) benzaldimino-2-olate] copper (2+) / A.P. Polishzhuk, M.Y. Antipin, T.V. Timofeeva // Kristallograf. – 1988. – V. 33. – №1. – P. 111-117.

33. Bryan, R.F. An X-Ray study of the p-n-alkoxybenzoic acids. part VI. Isotypic crystal structures of four smectogenic acids having seven, eight, nine, ten alkyl chain carbon atoms / R.F. Bryan, P. Hartley, R.W. Miller, M.S. Shen // Molec. crystals and liquid crystals. – 1980. – V. 62. – №3-4. – P. 281-309.

34. Polishzhuk, A.P. Structure of crystal phases antecedent to mesophases-x-ray study and energy calculation of the crystal bis [4-(h-heptyl-oxy)-n-(normal-fluorinephenyl) benzaldimino-2-olate] copper (2+) / A.P. Polishzhuk, M.Y. Antipin, T.V. Timofeeva // Kristallograf. – 1988. – V. 33. – №1. – P. 111-117.

35. Полищук, А.П. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристалла бис[4-(и-гептилокси)-N-(метоксифенилбензальдимино-2-олята) меди (2+)] / А.П. Полищук, М.Ю. Антипин, Ю.Г. Галяметдинов, Ю.Т. Стручков, Т.В. Тимофеева, И.В. Овчинников // Кристаллография. – 1986. – Т. 31. – №3. – С. 466-473.

36. Полищук А.П. Энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле бис (n-4-(4'-нонилоксибензоато)-фенилбензальдимино-2-олята) меди (2+) / А.П. Полищук, М.Ю. Антипин, Т.В. Тимофеева // Кристаллография. – 1989. – Т. 34. – С. 353.

37. Polishchuk, A. P. The structure of crystal mesogens X-RAY-diffraction study and energy calculation of intermolecular interaction in the copper (2+) bis [4-(n-heptyloxi)-n-(4'-cyanophenyl) benzaldimino-2-olate]-



crystal / A.P. Polishzhuk, M.Y. Antipin, T.V. Timofeeva // *Kristallograf.* – 1989. – V. 34. – №1. – P. 122-130.

38. Polishchuk, A.P. Structure of crystalline mesogenes-crystal-structure of 1, 3-dioxy-1, 1, 3, 3-tetraethyldisiloxane / A.P. Polishzhuk, M.Y. Antipin, T.V. Timofeeva // *Kristallografiya.* – 1991. – V. 36. – №1. – P. 92-97.

39. Polishchuk, A.P. Structure of crystalline mesogenes-x-ray structural study and calculation of energy of molecular interaction in a crystal of bis [4-(normal-heptyloxi)-n-(4'-methoxyphenyl) benzaldimino-2-olate] palladium (2+) / A.P. Polishzhuk, M.Y. Antipin, T.V. Timofeeva // *Kristallografiya.* – 1990. – V. 35. – №3. – P. 699-704.

40. Бикчантаев, И.Г. Парамагнитные жидкокристаллические металлокомплексы в кн. Радиоспектроскопия конденсированных сред / И.Г. Бикчантаев, Ю.Г. Галяметдинов, И.В. Овчинников // *Журн. структур. химии.* – 1987. – №5. – С. 61.

41. Галяметдинов, Ю.Г. Металломезогены–становление и развитие / Ю.Г. Галяметдинов, А.А. Князев, Н.М. Селиванова // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* – 2015. – Т. 15. – №4. – С. 6-20.

42. Yamada, S. The conformation and interconversion of schiff base complexes of nickel (II) and copper (II) / S. Yamada, A. Takeuchi // *Coordination Chemistry Reviews.* – 1982. – V. 43. – P. 187-204.

43. Ernst, R.E. Diastereoisomeric four-coordinate complexes. III. Paramagnetic nickel (II) complexes with three asymmetric centers / R.E. Ernst, M.J. O'Connor, R.H. Holm // *Journal of the American Chemical Society.* – 1967. – V. 89. – №24. – P. 6104-6113.

44. Панова, Г.В. Пространственное строение четырех координированных хелатных соединений из шиффовых оснований и их аналогов / Г. В. Панова, Н. К. Викулова, В. М. Потапов // *Успехи химии.* – 1980. – Т. 49. – №7. – С. 1234-1259.

45. Malthete, J. Mesomorphic derivatives of ferrocene / J. Malthete, J. Billard // *Molec. Crystals and Liquid Crystals.* – 1976. – V. 34. – №5. – P. 117-121.

46. Giroud-Godquin, A.M. Metallomesogens: metal complexes in organized fluid phases / A.M. Giroud-Godquin, P.M. Maitlis // *Angewandte Chemie International Edition.* – 1991. – V. 30. – №4. – P. 375-402.

47. Galyametdinov, Y.G. Synthesis of a liquid crystal paramagnetic copper complex with aminovinylketone and the structural study of its single

crystal and mesophase / Yu.G. Galyametdinov // J. of Structural Chem. – 1993. – V. 34. – №6. – P. 872-878.

48. Malthete, J. Mesomorphic derivatives of ferrocene / J. Malthete, J. Billard // Molec. Crystals and Liquid Crystals. – 1976. – V. 34. – №5. – P. 117-121.

49. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники / Ж. Симон, Ж. Андре – М.: Мир, 1988. – С. 97.

50. Овчинников, И.В. Парамагнитные жидкокристаллические металлокомплексы / И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, И.Г. Бикчантаев // Изв. АН СССР. – 1989. – Т. 53. – №10. – С. 1870-1879.

51. Polishzhuk, A.P. Structure of crystal phases antecedent to mesophases-x-ray study and energy calculation of the crystal bis [4-(n-heptyl-oxy)-n-(normal-fluorinephenyl) benzaldimino-2-olate] copper (2+) / A.P. Polishzhuk, M.Y. Antipin, T.V. Timofeeva // Kristallograf. – 1988. – V. 33. – №1. – P. 111-117.

52. Полищук, А.П. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристалла бис[4-(и-гептилокси)-(метоксифенил-бензальдимино-2-олята) меди (2+)] / А.П. Полищук, М.Ю. Антипин, Ю.Г. Галяметдинов, Ю.Т. Стручков, Т.В. Тимофеева, И.В. Овчинников // Кристаллография. – 1986. – Т. 31. – №3. – С. 466-473.

53. Полищук А.П. Энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле бис (n-4-(4'-нонилоксибензоато)-фенилбензальдимино-2-олята) меди (2+) / А.П. Полищук, М.Ю. Антипин, Т.В. Тимофеева // Кристаллография. – 1989. – Т. 34. – С. 353.

54. Polishchuk, A.P. Structure of crystalline mesogenes-x-ray structural study and calculation of energy of molecular interaction in a crystal of bis [4-(normal-heptyloxi)-n-(4'-methoxyphenyl) benzaldimino-2-olate] palladium (2+) / A.P. Polishzhuk, M.Y. Antipin, T.V. Timofeeva // Kristallografiya. – 1990. – V. 35. – №3. – P. 699-704.

55. Csoregh, I. Formation of isolated guest dimers vs. host-guest coordination. X-Ray crystal structures of four carboxylic acid inclusion compounds formed by roof-shaped and scissor-like host molecules / I. Csoregh // Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry. – 1990. – V. 8. – №3. – P. 309-322.

56. Polishchuk, A.P. Structure of crystalline mesogenes-x-ray structural investigation and calculation of the energy of molecular interaction of bis [n-4-(4'-nonyloxybenzoато) phenylbenzaldimino-2-olat)] copper (2+) crystal / A.P. Polishchuk // Kristallografiya. – 1989. – V. 34. – №2. – P. 353-359.

57. Dahl, T. Molecular-packing analysis of molecular complexes containing hexafluorobenzene or fluoranil / T. Dahl // *Acta Crystallogr. Section B: Structural Science*. – 1990. – V. 46. – №2. – P. 283-288.

58. Исаева, Э.Л. О строении комплексных соединений меди (II) с дигидробензоксазинами / Э.Л. Исаева // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естест. науки*. – 2011. – №5.

59. Овчинников, И.В. Жидкокристаллические комплексы оснований Шиффа с медью / И.В. Овчинников // *ДАН СССР*. – 1984. – Т. 276. – №1. – С. 126-128.

60. Овчинников, И.В. Парамагнитные жидкокристаллические металлокомплексы / И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, И.Г. Бикчантаев // *Изв. АН СССР. Серия физич.* – 1989. – Т. 53. – №10. – С. 1870-1879.

61. Giroud-Godquin, A.M. My 20 years of research in the chemistry of metal containing liquid crystals / A.M. Giroud-Godquin // *Coordination chemistry reviews*. – 1998. – V. 178. – P. 1485-1499.

62. Giroud-Godquin, A.M. Metallomesogens: metal complexes in organized fluid phases / A.M. Giroud-Godquin, P.M. Maitlis // *Angewandte chem. internat. edition*. – 1991. – V. 30. – №4. – P. 375-402.

63. Федоров, Л.А. Спектроскопия ЯМР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов / Л.А. Федоров. – М.: Наука, 1987. – 35 с.

64. Galyametdinov, Y.G. Complexes of liquid crystal o-hydroxyazo compounds with  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pd}^{2+}$  ions / Y.G. Galyametdinov, P.V. Yagin, I.V. Ovchinnikov // *Bulletin of the academy of sciences of the USSR, division of chemical science*. – 1991. – V. 40. – №12. – P. 2505-2508.

65. Пилипенко, А.Т. Строение координационных соединений металлов с 1-(2-пиридилазо)-резорцином и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом / А.Т. Пилипенко, Л.И. Савранский, Е.Г. Скороход // *Журн. аналит. химии*. – 1972. – Т. 27. – №6. – С. 1080-1086.

66. Аверьянов, Е.М. Ориентационное плавление гибких цепей молекул и характер фазового перехода нематик—смектик А / Е.М. Аверьянов // *Письма в ЖЭТФ*. – 1986. – Т. 43. – №2. – С. 89-92.

67. Kuvshinova, S.A. Synthesis, mesomorphic and dielectric properties of 4-(cyanomethoxy)phenyl 4-alkoxybenzoates, 4-(cyanomethoxy)-4'-alkoxyazo- and -azoxybenzenes / S.A. Kuvshinova // *Russian journal of organic chemistry*. – 2014. – V. 50. – №5. – P. 615-620.

68. Галяметдинов, Ю.Г. Влияние геометрии хелатного узла на проявление жидкокристаллических свойств в комплексах переходных

металлов с основанием Шиффа / Ю.Г. Галяметдинов., И.Г Бикчантаев., И.В. Овчинников // Журн. орган, химии. – 1988. – Т. 58. – №6. – С. 1326-1331.

69. Jarvis, J.A.J. The crystal structure of copper (II) bis (benzene azo- $\beta$ -naphthol) / J.A.J. Jarvis // Acta crystallographica. – 1961. – V. 14. – №9. – P. 961-964.

70. Панова, Г.В. Пространственное строение четырехкоординированных хелатных соединений из шиффовых оснований и их аналогов / Г.В. Панова, Н.К. Викулова, В. Потапов // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. – №7. – С. 1234-1259.

71. Lohar, J.M. Studies in Mixed Mesomorphism: determination of latent transition temperatures by extrapolation / J.M. Lohar, D.S Shah // Molec. crystals and liquid crystals. – 1974. – V. 28. – №3-4. – P. 293-309.

## 4. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА

### 4.1. Строение кристаллических мезогенов. Кристаллическая структура 1,1 – бис(4'-н-пропоксибензоил – 4'' – метилиденфеноксиазинометил)ферроцена<sup>16</sup>

В последние годы проявляется значительный интерес к жидким кристаллам (ЖК), содержащим атомы переходных металлов, в связи с их необычными электронными, магнитными и оптическими свойствами [1-4]. В частности, исследованные нами комплексы меди с N-арилсалицилальдиминантными лигандами являются парамагнитными смектиками, в то время как чисто органические ЖК диамагнитны. Структурные работы [5, 6] наряду с ЭПР исследованиями позволили интерпретировать строение мезофаз таких комплексов. Установлено, что их кристаллы со слоистой структурой представляют собой двумерные магнитные системы, а в смектической фазе таких соединений реализуются два типа координации атомов Cu, найденных в кристалле – *транс*-плоскоквадратная и тетраэдрическая. Собственно вязкую мезофазу, как предполагалось из структурных данных [5], образуют плоские молекулы, а тетраэдрические присутствуют в ней в виде изотропных маловязких примесных ассоциатов; при этом, очевидно, вся система химически однородна.

Новым направлением по созданию мезогенных металлокомплексов является синтез ЖК соединений с ферроценовым ядром. Впервые такие соединения синтезированы на основе ферроценовых эфиров [6] и диэфиров [7]. Нами получен ряд новых мезогенных производных ферроцена (рис. 4.1).

Смесь эквимольных количеств *бис*-гидразона 1,1-диацетилферроцена и 4'-н-пропокси-4-бензилоксибензальдегида кипятили 10 мин в абсолютном бутаноле. Выпавшие после охлаждения кристаллы *н*-пропоксипроизводного (I) дважды перекристаллизовывали из бутанола, а затем сушили в эксикаторе над 4А-молекулярными ситами.

---

<sup>16</sup> *Кристаллография*, 1992, Т. 37, №3, С. 705-711

А.П.Полищук, Т.В.Тимофеева, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков,  
Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников



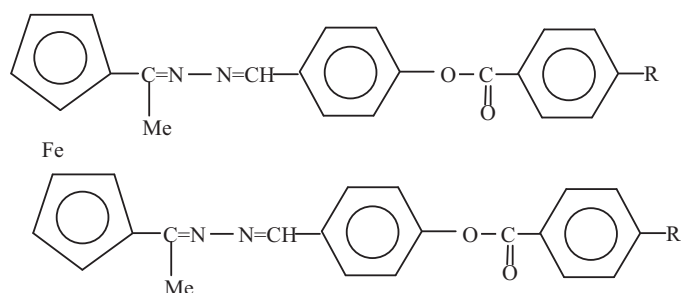
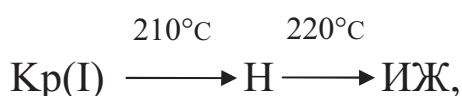


Рис. 4.1. Мезогенные производные ферроцена,  $R = n\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ,  $n = 1-8$

Все указанные гомологи, синтезированные аналогично, образуют нематическую мезофазу. Изученный в данной работе комплекс 1,1'-бис(4'-*n*-пропоксибензоил-4''-метиленфеноксиазинометил)ферроцен (I) характеризуется следующими фазовыми переходами:



Кр – кристалл, Н – нематическая фаза, ИЖ – изотропная жидкость.

Структурное изучение I предпринято с целью более надежного установления строения нематической мезофазы таких соединений.

Дело в том, что в зависимости от реализующейся конформации молекулы I с расположением лигандов по одну или по разные стороны ферроценового ядра (цисоидная или трансоидная) нематическая фаза может быть построена двумя способами (рис. 4.2). В обоих случаях характерная периодичность мезофазы, связанная с определенной длиной дискретной молекулы, может быть приблизительно одинаковой:  $d_1 \sim d_2$  (рис. 4.2).

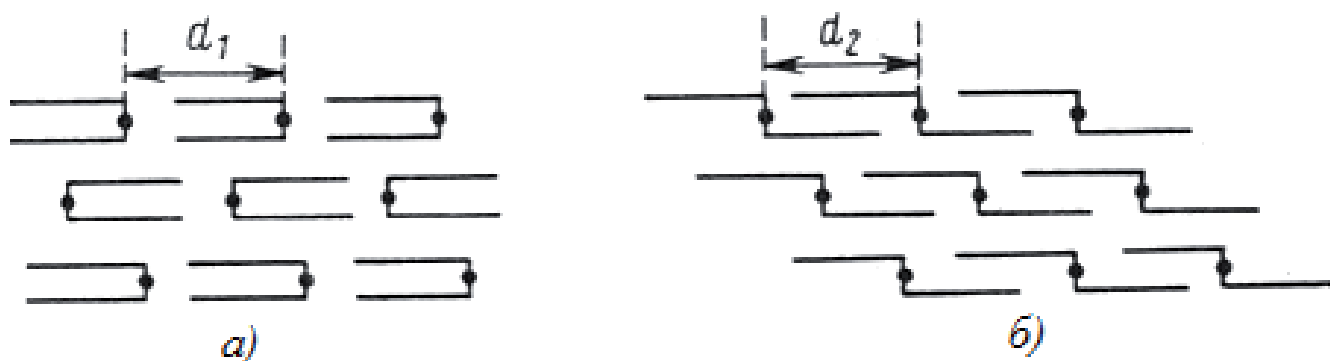


Рис. 4.2. Схематическое изображение возможного расположения молекул соединения I в нематической мезофазе. а) – цисоидное, б) – трансоидное упорядочение

Для выяснения того, какая из конформаций (*цис* или *транс*) является преимущественной для изучения нами молекулы (I) и молекулы диэфираферроцена (II) (рис.4.3), изученной в [7], был проведен конформационный расчет молекул методом молекулярной механики.

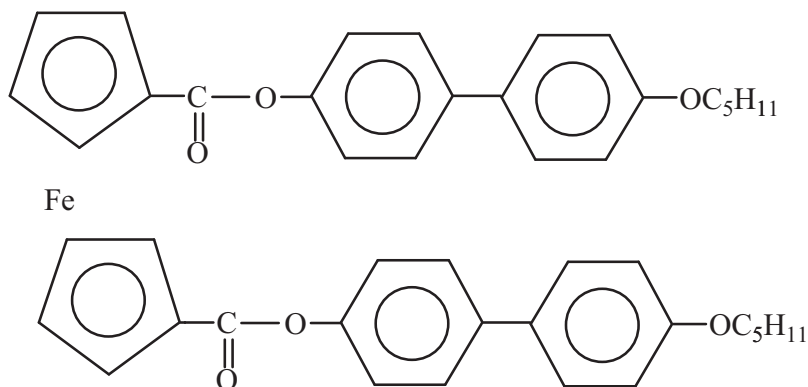


Рис. 4.3. Мезогенные производные ферроцена

Молекула I (рис. 4.4) имеет цисоидную конформацию, причем длинные оси лигандов C(1)...C(24) образуют между собой угол  $\sim 6^\circ$ . Строение обоих лигандов очень близко; в каждом из них карбоксильная группа копланарна бензольному кольцу C(16)...C(21), при этом обе эти плоскости существенно развернуты относительно плоскости другого бензольного кольца C(9)...C(14), плоские фрагменты одного лиганда параллельны аналогичным фрагментам другого лиганда. Следует заметить, однако, что фрагменты лигандов, примыкающие к ферроценовому ядру (от связи C1-C6 до C12-O12), развернуты антипараллельно короткими осями лигандов, в то время как короткие оси концевых фрагментов (начиная со связи C12-O12) расположены параллельно. Это отчетливо видно на рис. 4.5.

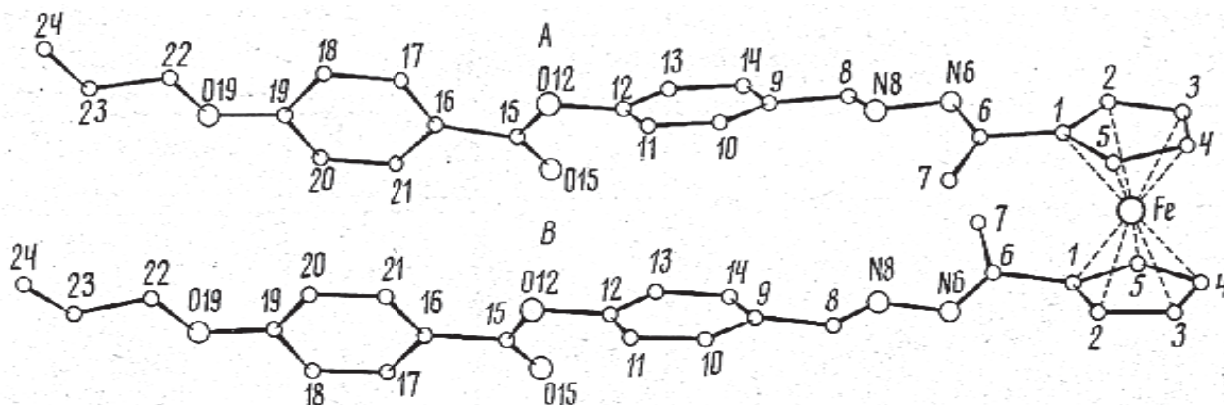


Рис. 4.4. Строение молекулы I в кристалле

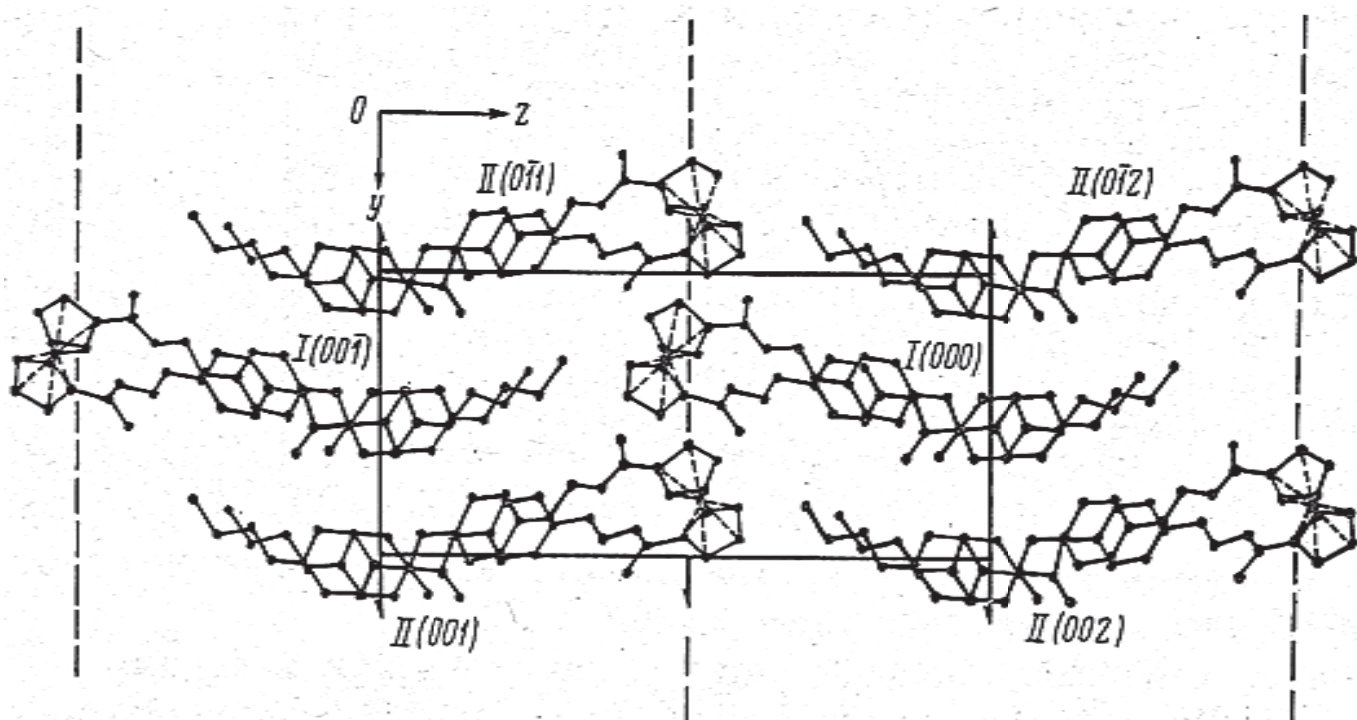


Рис. 4.5. Слоистая упаковка молекул в кристалле I. Границы слоев обозначены пунктиром. Молекула II (000) получается из исходной I (000) симметрической операцией  $x, \frac{1}{2} + y, z$ ; индексы в скобках указывают число трансляций, на которое отстоит данная молекула от соответствующей исходной

В кристалле молекулы упакованы антипараллельно, образуя слои (рис. 4.5). Наблюдается некоторое взаимное проникновение ферроценовых частей молекул из одного слоя в другой. Расчет энергии межмолекулярного взаимодействия (ЭММВ) показал, что в кристалле энергия взаимодействия молекул в слое в  $\sim 2,8$  раза превышает межслоевую энергию (табл. 4.1). Такое различие в энергиях не характерно для смектогенных кристаллов. Совокупность данных по расчету ЭММВ в смектогенных кристаллах показывает, что смектический мезоморфизм чаще всего начинает проявляться в тех случаях, когда энергия слоя в  $\sim 3,5$  раза и более превышает межслоевую энергию. При этом важно, чтобы межслоевое взаимодействие осуществлялось между конформационно гибкими алкильными заместителями, «плавление» которых происходит раньше, чем жестких центральных фрагментов молекул. В результате этого смектические слои могут свободно скользить относительно друг друга.

Таблица 4.1

Энергия межмолекулярного взаимодействия  $U$  (ккал/моль)

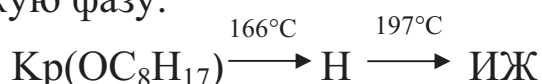
Взаимодействующие молекулы	- $U$	Взаимодействующие молекулы	- $U$
I (000) – II (212)	7,42	I (000) – II (111)	3,43
I (000) – I (100)	6,61	I (000) – II (011)	2,32
I (000) – II (112)	5,42	I (000) – II (101)	1,17
I (000) – II (202)	7,43	I (000) – II (101)	3,44
I (000) – I (100)	6,61	I (000) – II (001)	2,32
I (000) – II (102)	5,42	I (000) – II (101)	1,17
$U_{\text{слоя}} = - 38,92$		$U_{\text{междуслоями}} = - 13,86$	

Для изолированных молекул I и II проведен расчет конформационной энергии цисоидной и трансидной форм. Из-за ограничения по числу атомов в компьютерной программе расчет проведен для молекул, в которых отсутствовали алкоксильные заместители. Это, однако, не помешало установить качественное различие между конформерами. Для молекул I и II энергетическое различие цисоидной и трансидной форм составило 6,8 и 5,2 ккал/моль соответственно в пользу первой формы. Для изолированных молекул такой результат является достаточно очевидным, так как именно в *цис*-форме максимальное число атомов молекулы расположено на наиболее выгодных для невалентных взаимодействий расстояниях, близких к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов. Понятно, что в кристалле различие *цис*- и *транс*-формы нивелируется или, по крайней мере, существенно уменьшается за счет невалентных взаимодействий лиганда с окружением. Таким образом, можно заключить, что реализация той или иной формы в конденсированной фазе в существенной степени определяется характером межмолекулярных взаимодействий. В частности, возможно, что для молекул I и II существенную роль играют стэкинг-взаимодействия между  $\pi$ -системами Rh-колец, и *цис*- или *транс*-ориентация лиганда объясняется преимуществами реализации внутри- или межмолекулярного стэкинга.

В исследованной структуре I цисоидная форма молекул и их антипараллельная укладка приводят к тому, что соседние слои контактируют ферроценовыми фрагментами (рис. 4.5). Такие контакты очень жестких частей молекул исключают возможность образования слоистой мезофазы; в то же время антипараллельное расположение молекул

не препятствует формированию нематической мезофазы исследованных соединений. Особо следует отметить, что ЖК ферроценовые диэфиры[7] характеризуются трансoidной конформацией молекул. Именно такое строение молекул позволяет формировать смектические мезофазы, где межслоевое взаимодействие осуществляется между алкильными заместителями.

К сожалению, образование нематической мезофазы в I (210° С) сопровождается быстрым разложением вещества, что не позволило структурно исследовать конкретную мезофазу. Однако гомолог I с более длинным алкоксильным заместителем  $R=n-C_8H_{17}O$  образует устойчивую нематическую фазу:



Малоугловое исследование мезофазы этого гомолога показало, что она характеризуется периодичностью  $\sim 30,2$  А. Принимая во внимание размеры цисoidной молекулы I, можно утверждать, что обнаруженная периодичность мезофазы октильного гомолога определяется также цисoidной формой молекул, которые в наиболее вытянутой конформации имеют длину  $\sim 32$  А.

#### 4.2. Жидкокристаллические комплексы $Cu^{II}$ и $Pd^{II}$ с немезогенным ферроценосодержащим $\beta$ -аминовинилкетон<sup>17</sup>

Интерес к металлсодержащим жидким кристаллам возрастает благодаря их уникальным физическим свойствам [8-10]. Магнитные, электрические и оптические свойства металломезогенов проявляются благодаря именно атомам металла, входящим в состав их молекул. Несомненный интерес представляют жидкокристаллические системы с несколькими различными атомами металла в молекуле.

Ранее нами обнаружены гетерополиядерные ЖК комплексы переходных металлов с ферроценосодержащими основаниями Шиффа [11]. В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования комплексов на основе ферроценосодержащего лиганда 1 (рис. 4.6), где хелатообразующим центром является  $\beta$ -аминовинилкетонный фрагмент.

<sup>17</sup> Известия Академии наук. Серия химическая, 1999, №2

О. Н. Кадкин, Ю. Г. Галяметдинов, А. И. Рахматуллин, В. Ю. Маврин



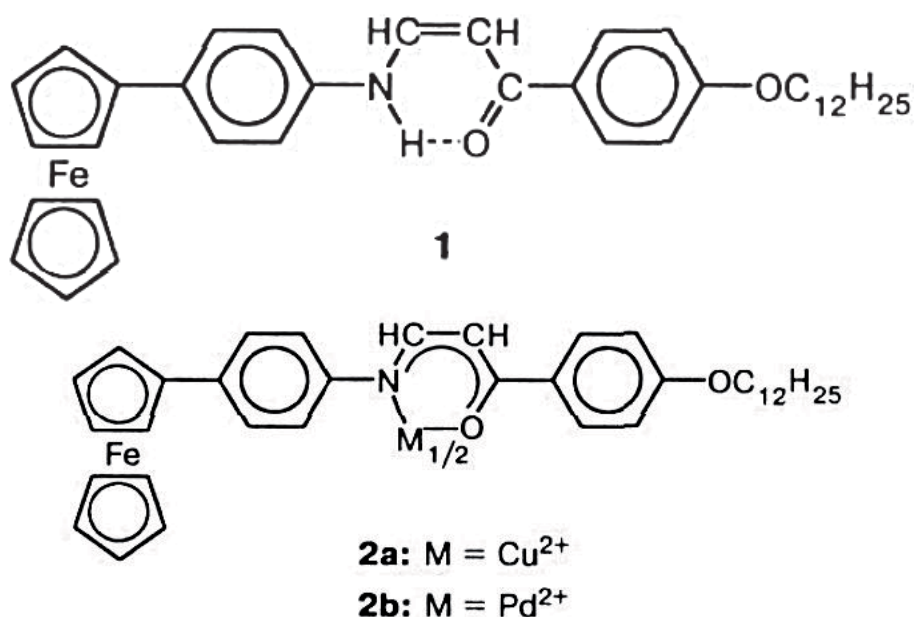


Рис. 4.6. Комплексы на основе ферроценсодержащего лиганда

Лиганд 1 получен при взаимодействии Na-соли енольной формы 4-додecilоксibenзоилацетальдегида с 4-аминофенилферроценом в присутствии HCl. Комплексы 2a и 2b синтезированы из лиганда 1 и ацетатов Cu<sup>II</sup> и Pd<sup>II</sup>. Состав и строение полученных соединений установлены на основе данных элементного анализа, ЭПР-, ЯМР <sup>1</sup>H и ИК-спектроскопии.

Вид ЯМР <sup>1</sup>H и ИК-спектров лиганда 1 соответствует енамино-кетонной форме, строение аналогичных соединений на основе этих данных обсуждалось ранее. В ИК-спектре соединения 1 присутствуют частоты валентных колебаний связи N–H при 3315 и 3440 см<sup>-1</sup>, а химический сдвиг сигнала протона этой группы (~12 м.д.) и его расщепление на протоне соседнего винильного фрагмента (~12 Гц) в спектре ЯМР <sup>1</sup>H типичны для енаминокетонного таутомера с внутримолекулярной водородной связью.

Комплекс 2a имеет параметры ЭПР, характерные для *транс*-плоскоквадратных комплексов Cu<sup>II</sup> (A<sub>0</sub> = 68 Э, g<sub>0</sub> = 2.113; A<sub>||</sub> = 161 Э, g<sub>||</sub> = 2.215). При комплексообразовании частоты валентных колебаний C=O (1655 см<sup>-1</sup>) и C=C винильного фрагмента (1602 см<sup>-1</sup>) сдвигаются на 30-40 см<sup>-1</sup> в длинноволновую область. Сравнение спектров ЯМР <sup>1</sup>H лиганда и комплекса 2b показывает, что в спектре комплекса сигнала NH отсутствует, а химические сдвиги протонов бензольных колец и винильного фрагмента смещены в низкое поле. Последнее объясняется исчезновением в комплексе дезэкранирующего влияния карбонильной группы на эти протоны, а также наличием

близко расположенного донорного атома металла. Влияние комплексообразования на химические сдвиги сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 4.2) распространяется на карбонильный атом С, сигнал которого смещается с  $\delta$  190.5 м.д. в лиганде до  $\delta$  182.7 м.д. в комплексе 2b.

Таблица 4.2

**Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) лиганда 1 и его комплекса с Pd(II) (2b)**

Соединение	$\delta$ , м.д.							
	Алкильные цепи		Ферrocенильная группа		Ароматические углероды		Винильный фрагмент	C=O
1	14.72	23.37	66.83	69.54	114.80	116.85	94.03	190.5
	26.68	29.60	70.25	85.73	127.90	129.94	144.68	5.0
	30.03	30.28			132.43	135.20		
	32.58	68.82			139.00	162.76		
2b	14.82	23.38	66.86	69.58	114.82	116.86	94.01	182.7
	26.70	29.86	70.29	85.79	127.94	129.96	144.69	1.0
	30.05	30.33			132.44	135.21		
	32.60	68.85			139.01	162.76		

Хотя лиганд 1 не обладает мезогенными свойствами, при исследовании на поляризационном микроскопе комплекса 2a обнаружены монотропная нематическая фаза. При этом наблюдается интересное явление «двойного плавления», которое ранее описывали для других жидкокристаллических систем [12], в том числе для жидкокристаллических производных. При первом плавлении при 144°C вещество переходит в изотропный расплав, не образуя промежуточных фаз. После охлаждения до 122°C наблюдается переход в нематическое состояние, которое легко идентифицировать по характерной «шлирен» - текстуре. При дальнейшем охлаждении вещество стеклится без изменения текстуры. При втором нагревании при 122°C образец снова переходит в изотропную жидкость, причем дальнейшее нагревание со скоростью 0.1°C·мин<sup>-1</sup> вновь приводит к образованию кристаллов. Процесс кристаллизации заканчивается при 130-135°C, затем при 144°C вещество снова плавится, как и при первом нагревании. При повторении циклов нагревание – охлаждение поведение вещества остается таким же.

Комплекс палладия (II) 2b проявляет монотропные нематическую и смектическую С-фазы. Плавление в изотропный расплав наблюдается при 205°C. При охлаждении расплава последовательно обра-

зуются при 198°C нематическая фаза, а при 195°C – смектическая С-фаза. Как и в случае комплексов с ферроценсодержащими основаниями Шиффа [13], комплекс  $\text{Pd}^{\text{II}}$  2b по сравнению с комплексом  $\text{Cu}^{\text{II}}$  2a имеет более высокие температуры фазовых переходов.

### 4.3. Ферроценсодержащие жидкие кристаллы<sup>18</sup>

Ферроцен – уникальное соединение с точки зрения строения, химической и термической стабильности, а также возможности непосредственного применения в различных органических реакциях. Это обусловлено его «сэндвичевой» структурой, представляющей собой трехмерную ароматическую систему. После открытия ферроцена в 1950 г в течение последующих 20-30 лет химия этого соединения получила бурное развитие. Особенно в работах школы академика А.Н. Несмеянова [14, 15]. Исследования ферроцена включали многие прикладные аспекты, такие как применение его производных в качестве лекарственных препаратов, [16] добавок к моторному топливу и маслам, катализаторов в тонком органическом синтезе [17-19] и полимерных материалов [18, 19]. Огромный фундаментальный и практический интерес представляют пара [20] и ферромагнитные системы на основе ферроцена, [20, 21] производные ферроцена с нелинейными оптическими свойствами, [22, 23] люминесцентные системы, [24] соединения ферроцена, применяемые для флэш-фотолиза, [25] ферроцен-феррициниевые окислительно-восстановительные системы, аналитические сенсоры на их основе [26] и т.д. Удивительно, что на фоне этих обширных исследований жидкокристаллические производные ферроцена были получены сравнительно недавно.

Термином «жидкий кристалл» (или «мезоморфное состояние») обозначают тип структурной организации вещества, который сочетает в себе типичные свойства обычных изотропных жидкостей, такие как текучесть, вязкость, растворяющая способность и др., а анизотропные свойства, присущие кристаллическим телам. Под анизотропными имеют в виду физические свойства, которые зависят от заданного направления в пространственных координатах; примерами таких свойств могут служить показатель преломления, диэлектрическая проницаемость, электро- и теплопроводность, упругость и т.д. Анизотропия

---

<sup>18</sup>Успехи химии, 2012, Т. 81, №8, С. 675 – 699  
О.Н. Кадкин, Ю.Г. Галяметдинов

жидких кристаллов обусловлена их частичной молекулярной упорядоченностью: наименееупорядочена нематическая фаза, по характеристикам близкая к обычным жидкостям; более упорядоченные варианты структурной организации по характеристикам ближе к обычным кристаллам (рис. 4.7). На рис. 4.7 использовано следующие обозначения: а) – нематическая упаковка, где стержнеобразные молекулы имеют ориентационный порядок при полном отсутствии позиционного порядка; б) – слоевая упаковка смектика А, где позиционный порядок полностью отсутствует; в) – упаковка смектика С, где стержнеобразные молекулы слегка наклонены по отношению к плоскости слоя в отличие от смектика А; г) – упаковка хирального нематика (холестерика), где направление преимущественной ориентации стержнеобразных молекул описывает спираль при переходе от слоя к слою; е) – упаковка дискотического нематика, образованная дискообразными молекулами; ф)– гексагональная колончатая фаза, где дискообразные молекулы упакованы в стопки.

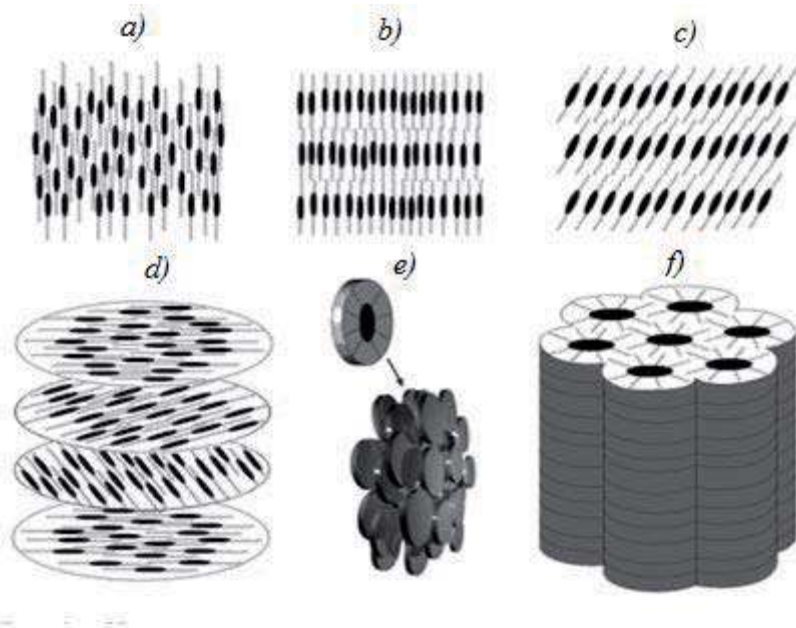


Рис. 4.7. Некоторые типы упорядочения в термотропных жидких кристаллах

Как правило, жидкие кристаллы состоят из стержнеобразных либо дископодобных органических молекул с резко выраженной геометрической анизотропией или анизометрией. Таким молекулам присуща также большая анизотропия поляризуемости, которая, в свою очередь, приводит к анизотропии межмолекулярных взаимодействий. В структуре молекул, способных образовывать жидкокристаллические

состояния — мезофазы, - можно выделить жесткую часть на основе ароматических колец, связанных друг с другом непосредственно или через группы (мостики), например, карбоксильные, азометиновые, этилиденовые, азогруппы и т.д., а также концевые конформационно гибкие группы — обычно это углеводородные, полисилоксановые или полиоксиэтиленовые цепи. Таким образом, основной причиной возникновения мезофаз является ярко выраженная анизотропия молекулярной структуры. Кроме того, при наличии асимметрии на молекулярном уровне на основе таких соединений формируются более сложные мезофазы с хиральной структурной организацией, например, холестерические жидкие кристаллы (рис. 4.7).

По способу перехода в мезоморфное состояние выделяют две основные группы жидких кристаллов. Термотропные жидкие кристаллы (или жидкокристаллические фазы) образуются при нагреве мезоморфного вещества и отделены от кристаллического состояния, друг от друга, а также от изотропно-жидкого состояния фазовыми переходами первого рода (за редкими исключениями, когда мезофазы близких типов разделены фазовыми переходами второго рода). К ним же примыкают жидкие кристаллы на основе высокомолекулярных соединений с характерными особенностями структуры полимерных цепей, а также супрамолекулярные жидкие кристаллы. В последнем случае в качестве элементов жидкокристаллической упаковки вместо молекул выступают супрамолекулярные агрегаты с ограниченным числом молекул. В общем случае жидкие кристаллы можно рассматривать как один из видов супрамолекулярной организации вещества. Особенно это утверждение справедливо по отношению ко второй группе жидкокристаллических систем.

Лиотропные жидкие кристаллы (рис. 4.8) образуются в смесях мезогенных соединений с растворителями. Склонность к образованию лиотропных мезофаз проявляют амфифильные молекулы в полярных и неполярных растворителях. Считается, что лиотропные жидкокристаллические структуры широко представлены в биологических системах, например, в клеточных мембранах.

В настоящее время известно свыше 20 структурных типов термотропных мезофаз. Некоторые из них термодинамически нестабильны, т.е. образуются только в переохлажденных расплавах. Такие мезофазы невозможно получить при прямом плавлении кристалла, поэтому они названы монотропными, в отличие от термодинамически стабильных энантиотропных мезофаз. В настоящем обзоре представ-



лены структурные формулы соединений, на основе которых получены жидкокристаллические мезофазы. Используются следующие буквенные обозначения для различных фазовых состояний: К – кристалл; L – жидкость,  $S_x$  – смектические и  $Col_x$  – колончатые мезофазы неустойчивого типа; буквенные индексы A, B, C – типы смектических мезофаз; N – нематическая мезофаза, T означает, что мезофаза тетраэдрическая i – изотропная жидкость,  $S_c^*$  – хиральная смектическая фаза C; символ (d) означает, что происходит разложение; числа рядом с буквой – температура фазового перехода, °C; данные в квадратных скобках относятся к мезотропным фазовым переходам. В некоторых специфических случаях соответствующие обозначения приведены в пояснениях к формулам.

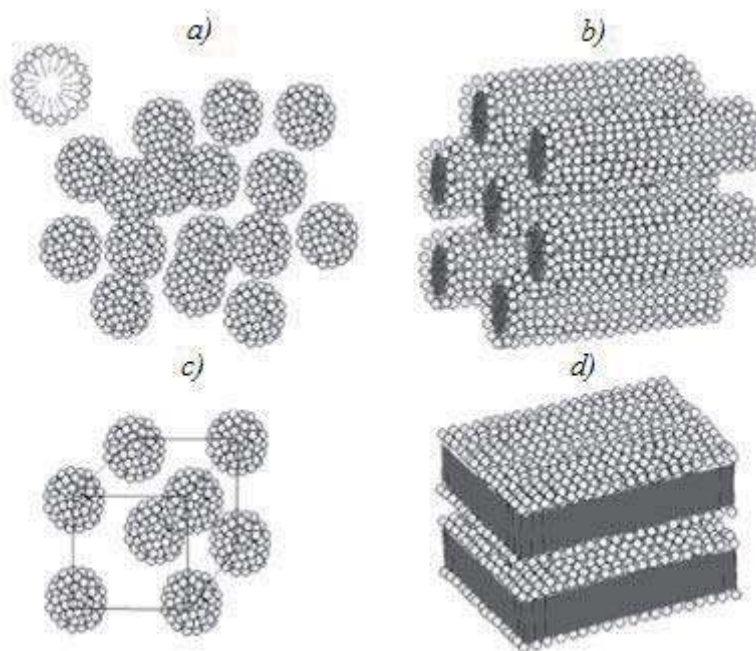


Рис. 4.8. Некоторые типы супрамолекулярной организации в лиотропных жидких кристаллах: а) мицеллярная, б) гексагональная, в) мицеллярно-кубическая, г) ламеллярная мезофазы

Для исследования жидкокристаллического состояния применяют в основном следующие физико-химические методы: поляризационную микроскопию при различных температурах, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), рентгеновскую дифракцию порошка (методы SAXS и WAXS), электронную и атомно-силовую микроскопию, термический фазовый анализ смесей, спектроскопию ЯМР, спектроскопию кругового дихроизма и т.д. Для первичной идентификации мезофаз поляризационная микроскопия является основным

методом. Благодаря оптической анизотропии, оптическому двулучепреломлению и наличию дефектов в упаковке молекул жидкие кристаллы дают разнообразные красочные текстуры при наблюдении в поляризационном микроскопе, которые имеют характерный вид для каждого типа мезофаз. По величине тепловых эффектов фазовых переходов, полученных при исследовании методом ДСК, можно косвенно судить о типах мезофаз. Методы рентгено- и нейтронографии дают представление о межслоевых расстояниях в ламеллярных и кубических мезофазах, а также параметрах упаковки колончатых и кубических мезофаз (последние являются оптически изотропными и не дают характеристических текстур в поляризационном микроскопе). При наличии дополнительного упорядочения в слоях дифракционные пики на рентгенограммах проявляются и в области больших углов. Рентгеноструктурный анализ также дает некоторое представление о характере упаковки молекул в жидких кристаллах, посредством определения конформационной структуры монокристалла-предшественника мезофаз.

Учитывая уникальность ферроценового фрагмента и прежде всего тот факт, что он легко и обратимо переходит в окисленное состояние с одним неспаренным электроном, представляло интерес «внедрить» его в молекулу ЖКс целью получения материалов, обладающих специальными электро- и магнито-физическими характеристиками. Впервые синтез ряда ферроцен-содержащих жидких кристаллов **1** (рис. 4.9) был осуществлен в 1976 г. для использования в качестве меток при исследовании параметра порядка жидких кристаллов методом мессбауэровской спектроскопии [27]. Но, несмотря на присутствие объемного ферроценового фрагмента, синтезированные соединения образовывали нематические мезофазы в узком интервале температур (табл. 4.3), к тому же в некоторых случаях монотропные.

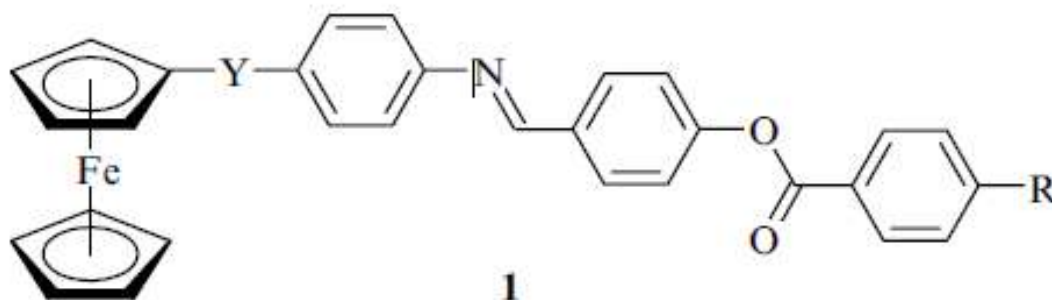


Рис. 4.9. Ферроценсодержащий жидкий кристалл

Таблица 4.3

**Температуры фазовых переходов ферроценсодержащих  
жидких кристаллов**

Y	R	Мезофазы	Y	R	Мезофазы
C(O)O	OC <sub>8</sub> H <sub>17-n</sub>	K153N167i	C(O)	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	K[135N]152i
C(O)O	OC <sub>10</sub> H <sub>21-n</sub>	K143N159i	C(O)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17-n</sub>	K[112N]137i

Продолжительное время считалось, что объемный ферроцен, как концевой фрагмент стержнеобразной молекулы, способствует дестабилизации жидкокристаллического состояния. Впоследствии были синтезированы 1,1'-дизамещенные ферроцены с более стабильными мезофазами, [28] которые также были апробированы в качестве мессбауэровских меток [29-31]. В связи с этим отметим, что метод ядерного  $\gamma$ -резонанса позволяет получать наиболее адекватную информацию о строении, ориентационных и динамических свойствах жидких кристаллов. Появление в конце 80-х – начале 90-х годов XX в. ряда публикаций, посвященных ферроценсодержащим жидкокристаллическим соединениям, свидетельствует о возникновении интереса к ним [32, 33].

Ферроценсодержащие жидкие кристаллы являются частью более многочисленного класса веществ – металлсодержащих жидких кристаллов, или металломезогенов. Последние хорошо освещены во многих обзорных работах, [34-41] в которых, однако, не всегда достаточно подробно рассмотрены соединения ферроцена.

Известны жидкокристаллические производные ферроцена, представляющие собой молекулярные соединения, супрамолекулярные структуры и полимеры. Молекулярные соединения ферроцена можно условно разделить на моно- и полизамещенные. Монозамещенным жидкокристаллическим производным ферроцена посвящен обзор [42], в котором обобщены исследования в период с 1976 по 1999 г. Работы по жидкокристаллическим полимерам с ферроценовыми фрагментами, проведенные до 2006 г. включительно, достаточно полно отражены в обзоре [43]. Опубликован также ряд других статей по жидкокристаллическим производным ферроцена, обобщающих исследования более раннего периода, в которых, однако, многие достижения в этой области не нашли отражения.

Данная публикация нацелена на обобщение литературного материала, не вошедшего в предыдущие обзоры, а также описание достижений в области синтеза и исследования мезоморфных производных

ферроцена за последние годы. Обсуждены структурные особенности, фазовое поведение и типы мезофаз этого класса соединений. Работы, которые уже были проанализированы в обзорах [44], в основной массе не обсуждаются, хотя некоторые наиболее интересные исследования для полноты картины отражены в настоящей статье. Значительное внимание уделено гетероядерным комплексам с ферроценсодержащими лигандами, соединениям [3]ферроценофана, а также 1,1'-дизамещенным ферроценам с необычной тетраэдрической упаковкой мезофаз, поскольку в последние годы именно в этих направлениях были сосредоточены собственные усилия авторов данного обзора.

### Список литературы

1. Piechocki, C. Synthesis and physico-chemical studies of neutral and chemically oxidized forms of bis (octaalkyloxyphthalocyaninato) lutetium / C. Piechocki // Chem. phys. letters. – 1985. – V. 122. – №1-2. – P. 124-128.
2. Bruce, D.W. 4-Alkyloxy-4'-stilbazoles New heterocyclic mesogens / D.W. Bruce // Liq. crystals. – 1988. – V. 3. – №3. – P. 385-395.
3. Ohta, K. Discotic liquid crystals of transition metal complexes, 4:1 novel discotic liquid crystals obtained from substituted bis (dithiolene) nickel complexes by a new method / K.Ohta // Molecular crystals and liquid crystals. – 1987. – V. 147. – №1. – P. 15-24.
4. Полищук, А.П. Рентгеноструктурное исследование и расчет энергии кристалла бис [4-(и-гептилокси)-(метоксифенилбензальдимино-2-олята) меди (2+)] / А.П. Полищук, М.Ю. Антипин, Ю.Г. Галяметдинов, Ю.Т. Стручков, Т.В. Тимофеева, И.В. Овчинников // Кристаллография. – 1986. – Т. 31. – №3. – С. 466-473.
5. Polishzhuk, A.P. Structure of crystal phases antecedent to mesophases-x-ray study and energy calculation of the crystal bis [4-(h-heptyl-oxy)-n-(normal-fluorinephenyl) benzaldimino-2-olate] copper (2+) / A.P. Polishzhuk, M.Y. Antipin, T.V. Timofeeva // Kristallograf. – 1988. – V. 33. – №1. – P 111-117.
6. Malthete, J. Mesomorphic derivatives of ferrocene / J.Malthete, J. Billard // Molec. Crystals and Liquid Crystals. – 1976. – V. 34. – №5. – P. 117-121.
7. Khan, M.A. X-ray diffraction studies of mesomorphic ferrocene diesters / M.A.Khan // Liquid Crystals. – 1989. – V. 5. – №1. – P. 285-290.



8. Giroud-Godquin, A.M. Metallomesogens: metal complexes in organized fluid phases / A.M. Giroud-Godquin, P.M.Maitlis // *Angewandte chemie international edition*. – 1991. – V. 30. – №4. – P. 375-402.
9. Espinet, P. Transition metal liquid crystals: advanced materials within the reach of the coordination chemist / P. Espinet // *Coordination chemistry reviews*. – 1992. – V. 117. – P. 215-274.
10. Hudson, S.A., Maitlis P. M. Calamitic metallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes / S.A. Hudson // *Chemical reviews*. – 1993. – V. 93. – №3. – P. 861-885.
11. Галяметдинов, Ю.Г. Первый гетероядерный жидкокристаллический металлокомплекс / Ю.Г. Галяметдинов, И.В. Овчинников, О.Н. Кадкин // *Изв. АН СССР. Сер.хим.* – 1990. – №10. – С. 2462.
12. Ohta, K. First examples exhibiting both double melting behavior and mesomorphism in a series of long chain substituted compounds: 1, 3-Di (pn-alkoxyphenyl) propane-1, 3-dione / K. Ohta // *Molec. crystals and liquid crystals*. – 1986. – V. 140. – №2-4. – P. 163-177.
13. Несмеянов, А.Н. Химия ферроцена / А.Н. Несмеянов. – М.: Наука, 1969.
14. Несмеянов, А.Н. Ферроцен и родственные соединения / А.Н. Несмеянов. – М.: Наука, 1982
15. Несмеянов, А.Н. Основные направления практического использования ферроцена и его производных / А.Н. Несмеянов, Н.С. Кочеткова // *Успехи химии*. – 1974. – Т. 43. – №9. – С. 1513-1523.
16. Peters, R. Iron catalysis: fundamentals and applications. / R. Peters, D.F. Fischer, S. Jautze. – Berlin: Spring-Verlag, 2011. – 139 p.
17. Hayashi, T. Ferrocenes: from homogeneous catalysis to materials science / T. Hayashi, A.Togni. – Weinheim: VCH, 1995.
18. Stepnicka, P. Ferrocenes: ligands, materials and biomolecules / P. Stepnicka. – New York: Wiley, 2008.
19. Miller, J.S. Advances in magnetism: from molecules to materials / J.S. Miller, M. Drillon. – Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
20. ScottáMclean, R. Decamethylchromocenium tetracyanoethenide,  $(Cr(C_5Me_5)_2)^{+}[TCNE]^{-}$ : a molecular ferromagnet with  $T_c = 3.65\text{ K}$  / R. ScottáMclean, J.S.Miller, C.Vazquez, J.C.Calabrese, F.Zuof, A.J.Eps-tein // *Journal of Mat. Chemistry*. – 1993. – V. 3. – №2. – P. 215-218.
21. Barlow, S. Electronic and optical properties of conjugated group 8 metallocene derivatives / S. Barlow, S.R. Marder // *Chem.communicat.* – 2000. – №17. – P. 1555-1562.



22. Nalwa, H.S. Organometallic materials for nonlinear optics / H.S. Nalwa // *Applied organometallic chemistry*. – 1991. – V. 5. – №5. – P. 349-377.

23. Fery-Forgues, S. Ferrocene and ferrocenyl derivatives in luminescent systems / S.Fery-Forgues, B.Delavaux-Nicot // *J. of photochem. and photobiology A: Chemistry*. – 2000. – V. 132. – №3. – P. 137-159.

24. Бенсассон, Р. Флеш-фотолиз и импульсный радиолиз. Применение в биохимии и медицинской химии / Р. Бенсассон, Э. Лэнд, Т. Траскот. – М.: Мир, 1987.

25. Тёрнер, Э. Биосенсоры: основы и приложения / Э. Тёрнер, И. Карубе, Д. Уилсон. – М.:Мир,1992.

26. Malthete, J. Mesomorphic derivatives of ferrocene / J. Malthete, J. Billard // *Molecular crystals and liquid crystals*. – 1976. – V. 34. – №5. – P. 117-121.

27. Чайковский, В.М. Тезисы докладов 5-й Всесоюзной конференции «Жидкие кристаллы и их практическое использование» / В.М. Чайковский, Л.И. Минеев, И.И. Сушкин. – И.: ИГУ, 1985. – 16 с.

28. Bekeshev, V.G. Mössbauer spectroscopy of ferrocene-containing thermotropic liquid crystals / V.G.Bekeshev, V.Y.Rochev, E.F.Makarov // *Hyperfine Interact.* – 1991. – V. 67. – №1-4. – P. 661-664.

29. Rochev, V.Y. Ferrocene mesogens: polymorphism, molecular properties and temperature stability / V.Y.Rochev, V.G.Bekeshev // *Molecular crystals and liquid crystals science and technology. section a. molecular crystals and liquid crystals*. – 1995. – V. 265. – №1. – P. 9-17.

30. Rochev, V.Y. Metallomesogens: Structure and properties / V.Y. Rochev, V.G. Bekeshev // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 1995. – V. 190. – №2. – P. 333-340.

31. Khan, M.A. X-ray diffraction studies of mesomorphic ferrocene diesters / M.A. Khan, J.C. Bhatt, B.M. Fung, K.M. Nicholas, E. Wachtel // *Liquid Crystals*. – 1989. – V. 5. – №1. – P. 285-290.

32. Галяметдинов, Ю.Г. Первый гетероядерный жидкокристаллический металлокомплекс / Ю.Г. Галяметдинов, И.В. Овчинников, О.Н. Кадкин // *Изв. АН СССР. Сер.хим.* – 1990. – №10. – С. 2462.

33. Espinet, P. Transition metal liquid crystals: advanced materials within the reach of the coordination chemist / P.Espinet, M.A.Esteruelas, L.A.Oro, E.Sola. // *Coord. chem. review*. – 1992. – V. 117. – P. 215-274.

34. Hudson, S.A. Calamitic metallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes / S.A. Hudson, P.M. Maitlis // *Chemical reviews*. – 1993. – V. 93. – №3. – P. 861-885.

35. Serrano, J.L. Metallomesogens: synthesis, properties and applications / J.L.Serrano. – Weinheim: Wiley-VCH, 1996.
36. Bruce, D.W Inorganic Materials / D.W. Bruce. – Chichester: Wiley, 1996. – 429 p.
37. Giroud-Godquin, A.M. My 20 years of research in the chemistry of metal containing liquid crystals / A.M. Giroud-Godquin // Coordination chemistry reviews. – 1998. – V. 178. – P. 1485-1499.
38. Bruce, D.W. Structure and Bonding / D.W.Bruce, B.Donnio. – Berlin: Springer Verlag, 1999. – 193p.
39. Gimenez, R. Metallomesogens: a promise or a fact? / R. Gimenez, D.P. Lydon, J.L. Serrano // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2002. – V. 6. – №6. – P. 527-535.
40. Donnio, B. Comprehensive coordination chemistry II: from biology to nanotechnology in / B. Donnio, J.A.McCleverty, T.J.Meyer. – O.: Elsevier, 2003. – 357 p.
41. Imrie, C. Monosubstituted thermotropic ferrocenomesogens: an overview / C. Imrie, P. Engelbrecht, C. Loubser, C.W. McClelland // Applied organometallic chemistry. – 2001. – V. 15. – №1. – P. 1-15.
42. Gao, Y. Ferrocene-containing liquid crystalline polymers / Y. Gao, J.M.Shreeve // Journal of inorganic and organometallic polymers and materials. – 2007. – V. 17. – №1. – P. 19-36.
43. Deschenaux, R. Ferrocenes: from Homogeneous Catalysis to Materials Science / R. Deschenaux, J.W. Goodby, T.Hayashi, A.Togni. – Weinheim.: VCH, 1995. – 471 p.
44. Comprehensive Coordination Chemistry II: from Biology to Nanotechnology in V.7 / B. Donnio, J.A.McCleverty, T.J.Meyer. – O.: Elsevier, 2003. – 585 p.

## 5. ТЕРМОТРОПНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ

### 5.1. Жидкокристаллические комплексы редкоземельных элементов с основанием Шиффа<sup>19</sup>

Известен жидкокристаллический комплекс редкоземельного элемента лютеция с фталоцианином, имеющий дискотическую фазу [1]. Нами получен ряд координационных соединений лантаноидов с основаниями Шиффа, образующих смектическую (S) мезофазу. Синтез соединений проводили взаимодействием хлорида или нитрата соответствующего металла с лигандом – азометином, использованным ранее при получении мезогенного комплекса железа [2]. По данным измерения магнитной восприимчивости (298 К) и элементного анализа комплексы имеют состав:  $L_3MX_2$ , где  $L = C_7H_{15}O-C_6H_4-C(O)O-C_6H_3(OH)-CH=N-C_{12}H_{25}$ ;  $X = Cl, NO_3$ ,  $M = Eu, Gd, Dy, Pr$ . Температура фазовых переходов и магнитная восприимчивость ( $\chi_g \cdot 10^6$ , см<sup>3</sup>/г) для L: К 43N71i (0,75); для комплексов:  $M = Eu, X = Cl$ : К146S236i,  $M = Gd, X = NO_3$ : К98S192i (14,6),  $M = Dy, X = NO_3$ : К92S186i (23,9),  $M = Pr, X = NO_3$ : К96S181i, где К–кристаллическая, N–нематическая, i–изотропная фазы. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>, вазелин): 1660-1666 (C=N), 1730-1736 (C=O), 580-590 (M–O), 1290-1300 (C<sub>Ph</sub>–O<sub>M</sub>).

### 5.2. Жидкокристаллические комплексы некоторых лантаноидов с немезогенным $\beta$ -аминовинилкетон<sup>20</sup>

Введение лантанидов в жидкокристаллические соединения увеличивает поляризуемость и магнитную анизотропию системы. Поэтому результирующие среды должны обладать интересными магнито-оптическими эффектами [3].

Ранее нами получены жидкокристаллические комплексы лантаноидов с основаниями Шиффа [4]. Представляло интерес исследовать координационные соединения редкоземельных элементов с  $\beta$ -аминовинилкетон<sup>20</sup> в качестве лиганда (рис. 5.1).

<sup>19</sup>Изд-во АН СССР. Известия АН СССР. Серия химическая, 1991, Т. 40, №5, С. 1109

Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, И.В. Овчинников

<sup>20</sup>Известия Академии наук. Серия химическая, 1994, №9

Ю.Г. Галяметдинов, О.А. Харитонов, О.Н. Кадкин, И.В. Овчинников

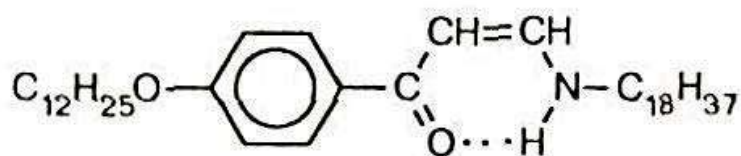


Рис. 5.1. Координационные соединения редкоземельных элементов с  $\beta$ -аминовинилкетонм

С этой целью нами синте-зирован ряд мезогенных комплексов Dy, Gd, La на основе 1-(4-додецилоксифенил)-3-октадециламино-2-пропен-1-она (LN). Данный лиганд не обладает жидкокристаллическими свойствами а отличие от $\beta$ -аминовинилкетонм, использованных ранее при получении некоторых металломезогенов [5]. Сдвиги частот валентных колебаний N-H и C=O в ИК-спектреLN указывают на наличие сильной внутримолекулярной водородной связи, возникающей при образовании устойчивого хелатного цикла.

### 5.3. Синтез жидкокристаллических комплексов лантаноидов и их двулучепреломление в магнитном поле<sup>21</sup>

В последние годы жидкие кристаллы, содержащие переходные металлы, изучаются как среды с двулучепреломлением [6] и высокой поляризуемостью, управляемые внешними электрическими полями. Их также рассматривают как перспективные материалы для нелинейной электрооптики. Однако магнетооптические исследования металломезогенов затруднены из-за отсутствия соединений, управляемых слабыми магнитными полями. Одна из основных причин для этого – невысокая магнитная анизотропия металлов, входящих в структуру металломезагенов [7]. Как известно, наибольшую магнитную анизотропию имеют некоторые представители лантаноидов, при этом важным фактором, определяющим их молекулярную парамагнитную анизотропию, является орбитальный момент, связанный с молекулярным каркасом непосредственно через электростатические поля лигандов. Цель настоящей работы – получение жидких кристаллов, содержащих лантаноиды и изучение их магнитооптических свойств. В сообщениях о синтезе мезогенов, содержащих лантаноид, описано получение вяз-

<sup>21</sup> Известия Академии наук. Серия химическая, 1994, Т. 6, С. 1003.  
Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, А.В. Просвирин, О.Н. Кадкин

кого, практически не ориентирующегося, дискотика и некоторых смектиков с большой молекулярной массой [8]. Для синтеза мезогенных комплексов с целью снижения вязкости продуктов мы применили нежидкокристаллический лиганд (рис. 5.2) относительно небольшой молекулярной массы.

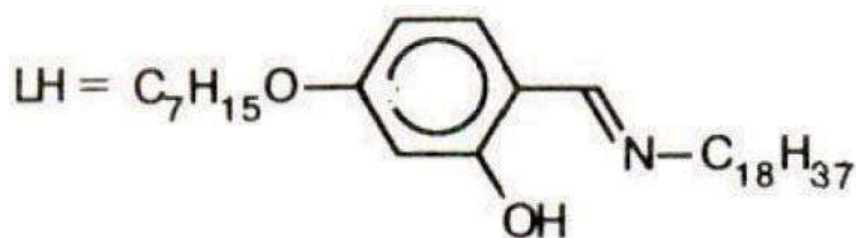


Рис. 5.2. Нежидкокристаллический лиганд

Комплексы получены взаимодействием LH с нитратами соответствующих металлов в этаноле согласно описанной ранее методике [8]. Соединения представляют собой порошки светло-желтого цвета, растворимые в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ . По данным элементного анализа и масс-спектрометрии\* эти вещества являются комплексами состава  $[\text{ML}(\text{LH})_2](\text{NO}_3)_2$ , где LH – лиганд,  $\text{M} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{La}$ . Данные ДТА указывают на отсутствие в структуре комплексов молекул воды или спирта. Хорошая корреляция теоретических и экспериментальных значений магнитных моментов  $\mu_{\text{эфф}}$  (табл. 5.1) также подтверждают указанный состав комплексов.

Таблица 5.1

**Температуры фазовых переходов, магнитные моменты ( $\mu_{\text{эфф}}$ ) и мольные константы ( ${}_mS$ ) магнитного двулучепреломления комплексов лантоноидов  $[\text{ML}(\text{LH})_2](\text{NO}_3)_2$**

М	Температуры фазовых переходов /°C		$\mu_{\text{эфф}}/ \text{М. Б.}$		${}_mS/\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	
	$\text{K} \rightarrow \text{S}_\text{A}^{\text{a}}$	$\text{S}_\text{A} \rightarrow \text{I}$	теор.	эксп.	теор.	эксп.
La	145	146	-	0	$5.94 \cdot 10^{-15}$	$1.1 \cdot 10^{-10}$
Gd	135	146	7.94	7.88	$5.94 \cdot 10^{-15}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$
Dy	138	141	10.65	10.64	$-1.35 \cdot 10^{-12}$	$-2.9 \cdot 10^{-8}$

<sup>a</sup>Фазы: К – кристаллическая,  $\text{S}_\text{A}$  – смектическая, А, I – изотропная.



Жидкокристаллические свойства изучены методом поляризационной политермической микроскопии. Все полученные соединения обладают смектической А мезофазой (см. табл. 5.1) и, относительно описанных ранее [7,8] металломезогенов, невысокой вязкостью. В отличие от энантиотропных производных Dy и Gd, соединение La монотропно, т. е. образует мезофазу при охлаждении из изотропного расплава. Для изучения поведения комплексных соединений в магнитных полях использовали метод магнитного двулучепреломления. Мольная константа магнитного двулучепреломления выражается формулой [9]:

$${}_mS = \Delta R / H^2. \quad (5.1)$$

Разность мольных рефракций  $\Delta R$  обыкновенного и необыкновенного лучей определяется из выражения:

$$\Delta R = 4/45 \pi N_a \cdot \Delta a \Delta \chi / K T \cdot H^2, \quad (5.2)$$

где  $\Delta a$  и  $\Delta \chi$  – анизотропии электронной поляризуемости и магнитной восприимчивости. Как следует из формул (5.1) и (5.2), величина эффекта зависит от магнитной анизотропии комплекса. В выбранном ряду производных лантаноидов ионы La(III) и Gd(III) не вносят вклада в  $\Delta \chi$ , и величина двулучепреломления комплекса будет определяться анизотропией лигандов. Рассчитанные по аддитивным схемам для комплексов лантана(III) и гадолиния(III) анизотропии составили  $\Delta a = 16.7 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>/молек.,  $\Delta \chi = 8.7 \cdot 10^{-29}$  см<sup>3</sup>/молек. Ион Dy<sup>3+</sup> обладает магнитной анизотропией на 2-3 порядка большей, чем у лигандов, поэтому для его комплекса следует ожидать соответственного увеличения магнетооптического эффекта. Типичная зависимость величины магнитного двулучепреломления ( $\Delta R$ ) от напряженности магнитного поля ( $H^2$ ), полученная для соединения Dy, приведенная на рис. 5.3, уже в слабых полях (до 100 Э) наблюдается резкое возрастание эффекта, на 4 порядка превышающее теоретическое. Такое явление отмечалось ранее для не содержащих металл лиотропных жидких кристаллов, коллоидов, биологических макромолекул и обычно связывалось с ассоциацией частиц [10,11]. В табл. 1 представлены теоретически рассчитанные по формуле (5.1) и аппроксимированные к нулевому полю экспериментальные мольные константы магнитного двулучепреломления. Судя по соотношению  ${}_mS_{\text{теор}}$  и  ${}_mS_{\text{эксп}}$  ассоциаты исследуемых соединений в CCl<sub>4</sub> содержат не менее  $2 \cdot 10^4$  молекул комплексов. По данным ЯМР <sup>1</sup>H- и ИК-спектроскопии в растворах изучаемых соединений присутствует гидроксильный протон ( $\delta(\text{OH}) =$

12.6 м.д.,  $\nu(\text{OH}) = 3200 \text{ см}^{-1}$ ), участвующий в водородной связи. Вероятно, связь такого типа способствует вышеописанной ассоциации молекул комплексов. При этом ассоциированные частицы не несут заряда, так как растворы комплексов в ДМФА ( $C = 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) не электропроводны. Следует подчеркнуть, что ИК-спектры для всех комплексов в вазелине и в растворах  $\text{CCl}_4$  практически одинаковы, что указывает на близость их строения в кристалле и растворах.

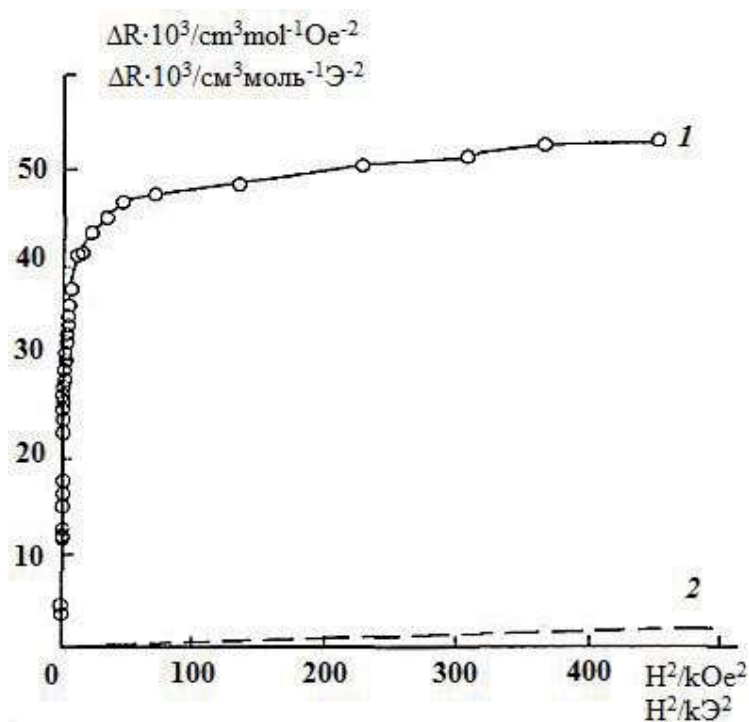


Рис. 5.3. Зависимость разности мольных рефракций обыкновенного и необыкновенного лучей ( $\Delta R$ ) соединения  $\text{DyL}(\text{LH})_2 \cdot 2\text{NO}_3$  от напряженности магнитного поля ( $H^2$ ): 1 – полученная в эксперименте ( $\lambda = 632.8 \text{ нм}$ ,  $C = 2.3 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$ ); 2 – теоретически рассчитанная по формуле (2)

По сравнению с описанными в литературе комплексами лантаноидов, найденная нами мольная константа комплекса Ду с основанием Шиффа  $S = -2.9 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  (табл. 5.1), больше на четыре порядка. Таким образом, большая величина эффекта в производном Ду определяется высокими значениями величин магнитной анизотропии иона металла, электронной поляризуемости лиганда L и ассоциацией молекул комплексов в растворе.

#### 5.4. Синтез и мезогенные свойства некоторых азометиновых комплексов лантаноидов с алкилсульфатными анионами<sup>23</sup>

Наибольшее число работ по жидкокристаллическим комплексам металлов посвящено их синтезу [12-14]. Существенный недостаток термотропных металломезогенов – высокие (часто выше 200°C) температуры существования их мезофазы. Что приводит к разложению соединения в мезофазе или при переходе в изотропную жидкость. Проблема снижения температур фазовых переходов является особенно актуальной для жидкокристаллических комплексов лантаноидов с азометинами  $[L(LH)_2Ln]X_2$  [14], обладающих высокой анизотропией магнитной восприимчивости [15]. Исследование этих соединений показало, что температуры фазовых переходов в них снижаются на 30-40°C при замене противоиона  $Cl^-$  на анион  $NO_3^-$ , однако остаются еще достаточно высокими.

В настоящей работе описан синтез комплексов лантаноидов, содержащих в качестве противоиона алкилсульфатную группу  $RO-SO_3^-$  и обладающих существенно более низкими температурами фазовых переходов, и изучены их мезогенные свойства.

Комплексы получали по реакции натрийалкилсульфата с  $LnCl_3$  и последующим взаимодействием эквимольных количеств соответствующего лиганда с алкилсульфатом лантаноида в этаноле (рис.5.4) (образующаяся в ходе реакции  $H_2SO_4$  не указана). Выпавший осадок отмывали от примесей этанолом и сушили в вакууме. Строение лиганда и диамагнитного комплекса  $La(III)$  подтверждено данными спектроскопии ЯМР  $^1H$ , состав остальных комплексов – результатами элементного анализа.

При попытке получить координационные соединения алкилсульфатов лантаноидов с производными  $\beta$ -аминовинилкетонов не удалось выделить ожидаемые продукты, хотя мезогенные комплексы  $\beta$ -аминовинилкетонов на основе нитратов редкоземельных элементов успешно синтезированы.

Жидкокристаллические свойства полученных соединений исследовали методами поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

<sup>23</sup> Известия Академии наук. Сер.хим., 1999, Т. 48, № 2, С. 387-389.

Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, И.В. Овчинникова, К. Биннеманс, Д.В. Брюс



где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Gd}$ ;  $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ;  $\text{Pr}^i$

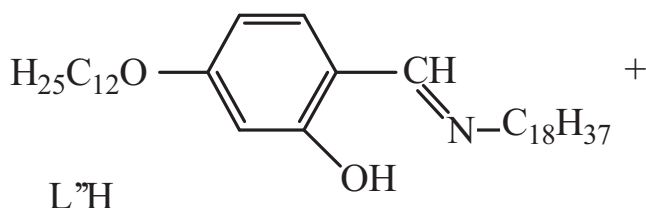
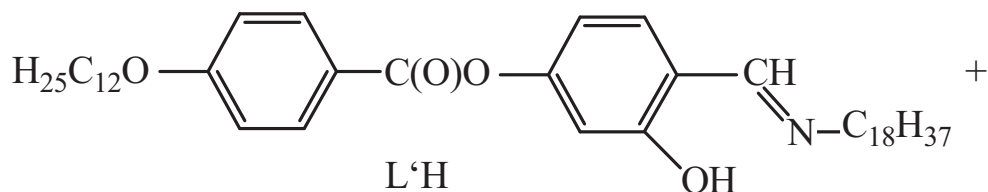


Рис. 5.4. Синтез азометиновых комплексов лантаноидов с алкилсульфатными анионами

При попытке получить координационные соединения алкилсульфатов лантаноидов с производными  $\beta$ -аминовинилкетонов не удалось выделить ожидаемые продукты, хотя мезогенные комплексы  $\beta$ -аминовинилкетонов на основе нитратов редкоземельных элементов успешно синтезированы.

Жидкокристаллические свойства полученных соединений исследовали методами поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Как видно из данных, приведенных в табл. 5.2, соединения различных лантаноидов обладают сходными жидкокристаллическими свойствами: близкие температуры фазовых переходов, в поляризованном свете наблюдается веерная текстура, все исследованные соединения проявляют смектический *A* мезоморфизм.

При переходе от комплексов с 4-(*n*-алкилокси-4'-бензоилокси)-2-гидроксibenзальдегидом ( $\text{L}'$ ) к соединениям, содержащим в качестве лиганда 4-*n*-алкилокси-2-гидроксibenзальдегид ( $\text{L}''$ ), температуры обоих фазовых переходов снижаются на 35-40°C.

Таблица 5.2

Данные элементного анализа и температуры фазовых переходов в комплексах лантаноидов  $L(LH)_2M(C_{12}H_{25}-OSO_3)_2$

M	L	Найдено Вычислено (%)		Температуры фазовых переходов/°C <sup>a</sup>		
		C	H	C→S <sub>A</sub>	S <sub>A</sub> →I	ΔT
La	L'	71.00	9.88	113	132	19
		71.04	9.94			
La	L''	71.25	11.00	78	92	14
		71.39	11.32			
Tb	L'	70.55	9.81	106	126	20
		70.50	9.87			
Tb	L''	70.32	10.70	71	86	15
		70.58	10.89			
Dy	L'	70.12	9.80	102	124	22
		70.40	9.85			
Dy	L''	70.25	10.81	61	90	29
		70.47	10.87			
Gd	L'	70.06	9.75	106	113	7
		70.56	9.88			
Gd	L''	70.41	10.85	61	110	49
		70.65	10.90			

Сопоставление полученных результатов с литературными данными [15] позволяет оценить влияние противоиона  $X^-$  на характер фазовых переходов в изучаемых соединениях (табл. 5.3).

Особенно значимым результатом настоящей работы является резкое снижение температур фазовых переходов комплексов с длинноцепочечной алкилсульфатной группой. Как показано ранее [16], при замене противоиона  $Cl^-$  на анион  $NO_3^-$  в комплексах лантаноидов с основаниями Шиффа типа  $L''$ , температуры фазовых переходов снижаются на  $\sim 40^\circ C$ . Полученные нами данные показывают, что переход к додецилоксисульфатному противоиону  $C_{12}H_{25}-OSO_3$  (табл. 5.3) приводит к резкому снижению температур существования мезофазы. В данном случае температура изотропного перехода понизилась более резко (на  $100^\circ C$ ), в то время как температура перехода

<sup>a</sup>C – кристаллическая, S<sub>A</sub> – смектическая A, I – изотропная фазы



кристалл – смектик – на 66°C. В итоге интервал существования мезофазы  $\Delta T$  уменьшился на 34°C. Возможно, это обусловлено более сильным межмолекулярным взаимодействием комплексов с хлоридным ионом в мезофазе по сравнению с алкилсульфатной группой. При нагреве подвижность алкильных цепей в сульфатной группе возрастает, они «разрыхляют» жидкокристаллическую систему и она быстрее разупорядочивается. Степень снижения температуры сильно зависит от алкильного фрагмента в сульфатном противоионе (табл. 5.3,  $\text{Pr}^i\text{-OSO}_3$  и  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-OSO}_3$ ).

Таблица 5.3

**Влияние противоиона  $\text{X}^-$  на температуры фазовых переходов в комплексах  $\text{L}''(\text{L}'\text{H})_2\text{TbX}_2$**

$\text{X}^-$	Температуры фазовых переходов/°C		
	$\text{C} \rightarrow \text{S}_A$	$\text{S}_A \rightarrow \text{I}$	$\Delta T$
Cl	137	186	49*
$\text{NO}_3$	96	148	52*
$\text{Pr}^i\text{-OSO}_3$	102	138	36
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-OSO}_3$	71	86	15

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) рассчитаны энтальпии плавления ( $\Delta H_{\text{C} \rightarrow \text{S}} = 75.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и изотропного ( $\Delta H_{\text{S} \rightarrow \text{I}} = 5.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) перехода для комплекса  $\text{Tb}(\text{III})$  (см. табл. 5.2.,  $\text{Tb L}'$ ).

Таким образом, введение длинноцепочечных алкилсодержащих противоионов позволяет значительно снизить температуру существования мезофазы в жидкокристаллических комплексах лантаноидов.

### 5.5. Синтез жидкокристаллических аддуктов $\beta$ -дикетонатов лантаноидов с некоторыми основаниями Льюиса<sup>25</sup>

Уникальные фотофизические свойства координационных соединений лантаноидов – высокий, обусловленными электронными переходами между 4f уровнями, квантовый выход люминесценции, узкая полоса эмиссии, продолжительное время излучения, широкий, от го-

<sup>25</sup> Доклады АН, Химия, 2002, Т.384, №2, С. 206-209

Ю.Г. Галяметдинов, О.А. Туранова, Вен Ван, А.А. Князев, В. Хаазе

лубого ( $\text{Tm}^{3+}$ ) до красного ( $\text{Eu}^{3+}$ ), спектр излучения определяют широкие возможности их применения [17]. В последнее время предметом активных исследований в области фотоники являются люминесцентные лантаноидсодержащие материалы [18, 19].

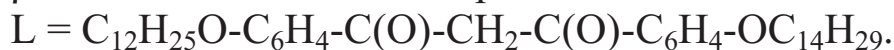
Известно, что эффективность люминесценции определяется переносом энергии поглощённой органическим лигандом на координированный им ион, а наиболее интересными в этом плане являются  $\beta$ -дикетоны. Отмечено также возрастание люминесценции при переходе от  $\beta$ -дикетонатов  $\text{Eu}^{3+}$  к их аддуктам с основаниями Льюиса.

В последние годы, как материалы светодиодных гибких экранов для дисплеев, исследуются сопряжённые полимеры с полупроводниковыми свойствами (OLED), содержащие аддукты  $\beta$ -дикетонатов лантаноидов с некоторыми основаниями Льюиса. Достигнуты перспективные результаты: повышение светочувствительности и усиление транспорта энергии от полимера к иону лантаноида. При этом, для эффективного переноса заряда (эффекта антенны), лиганды, координированные с ионом лантаноида, должны обеспечивать перекрывание их полос поглощения с полосой излучения полимера [20]. Одной из нерешённых проблем материалов для фотонных устройств остаётся получение надмолекулярно организованных фотоактивных сред. Жидкокристаллические структуры в этом плане рассматриваются как весьма перспективные [21]. Ранее нами показано, что ЖКкомплексы лантаноидов с основаниями Шиффа способны ориентироваться магнитным полем в мезофазе и, при охлаждении, образовывать надмолекулярно организованные и, следовательно, обладающие линейно поляризованной люминесценцией, материалы [22, 23]. Поэтому, сочетание в производных лантаноидов люминесцентных и ЖК свойств позволит решить проблему создания высокоэффективных фотоактивных надмолекулярно организованных сред [19].

Недавно сообщалось о синтезе лантаноидсодержащих аддуктов, обладающих монотропными (возникающими при охлаждении изотропного расплава) мезогенными свойствами, где в качестве лигандов использовались дибензоилметан и основание Шиффа с алкильными заместителями [24]. Однако известно, что присутствие в первой координационной сфере молекул растворителя и, поглощающих излучение, N-H, O-H групп снижает эффективность люминесценции [25]. В описанных структурах нельзя также ожидать сильного эффекта антенны, так как монодентантная координация основания Шиффа не

позволяет азометиновому фрагменту участвовать в сопряжении с электронной системой иона лантаноида. В настоящей работе описывается синтез жидкокристаллических лантаноидсодержащих аддуктов на основе замещенного  $\beta$ -дикетона и некоторых оснований Льюиса, не содержащих вышеуказанные группы.

В качестве лиганда, придающего мезогенные свойства аддуктам, был выбран не обладающий жидкокристаллическими свойствами  $\beta$ -дикетон с длинными торцевыми алкильными заместителями:



Синтез данного соединения проводился по методике, описанной ранее [26]. В работе получено две серии аддуктов  $\beta$ -дикетоната лантаноидов с 1,10-фенантролином (рис. 5.5, а) и замещенным 2,2'-дипиридилем (рис. 5.5, б).

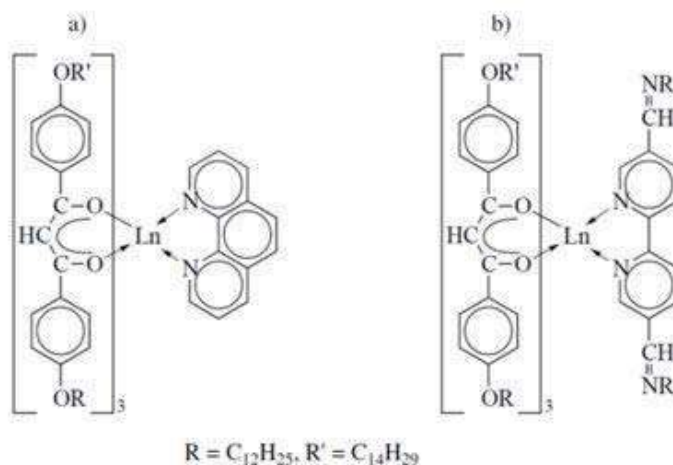


Рис. 5.5. Аддукты  $\beta$ -дикетонатов лантаноидов а) с 1,10-фенантролином  $L_3LnX$ , где X это 1,10-фенантролин, и б) с замещенным 2,2'-дипиридилем  $L_3LnX$ , где X это 2,2'-дипиридил

Продукты синтезированы путем прикапывания спиртового раствора хлорида или нитрата лантаноида при перемешивании к горячему спиртовому раствору, содержащему замещенный  $\beta$ -дикетон, 1,10-фенантролин, (или 4,4'-ди(додецилимино)-2,2'-бипиридил) и небольшой избыток NaOH. Осадок отфильтровывали и промывали этанолом. Все полученные вещества имеют желтую окраску разных оттенков, хорошо растворимы в хлороформе, бензоле, нерастворимы в этаноле и гексане. Состав и строение продуктов установлены по данным элементного анализа ИК – и ЯМР  $^1H$ -спектроскопии. Наличие алкильного радикала в  $\beta$ -дикетонном фрагменте приводит к значи-

тельному росту выхода конечного продукта (95 – 98%) по сравнению с таковым в случае незамещённого производного (17-22%) [27]. Жидкокристаллические свойства (температуры и типы фазовых переходов) полученных продуктов исследовали методами поляризационной термической микроскопии (по наблюдаемым текстурам) и ДСК.

Из данных, представленных в табл. 5.4, видно, что большинство полученных соединений обладают энантиотропными (возникающими при нагреве и охлаждении образца) жидкокристаллическими свойствами. Для всех продуктов наблюдалась веерная текстура, характерная для смектической А (Sa) мезофазы.

Наибольший эффект на температуры существования мезофаз оказывают лиганды: производные незамещённого фенантролина (табл. 5.4) имеют более высокие температуры фазовых переходов по сравнению с комплексами содержащими пара-алкиламещённый 2,2'-дипиридил (табл. 5.4). Ион лантаноида, как и следовало ожидать, не оказывает существенного влияния на наблюдаемые температуры фазовых переходов. Температурный интервал существования мезофазы в обеих сериях соединений примерно одинаков.

Таблица 5.4

**Температура фазового перехода аддуктов лантаноидов  $L^3LnX^*$**

Соединение	Ln	X	Температура фазового перехода, °C	
			Cr–Sa	Sa–I
1	Eu	Phen	142	155
2	Dy	Phen	84	141
3	Tb	Phen	82	143
4	Ho	Phen	79	147
5	La	Phen	84	145
6	Dy	Dipy	87	137
7	Eu	Dipy	78	138
8	Pr	Dipy	80	136
9	Er	Dipy	86	116
10	Tb	Dipy	87	127
11	Ho	Dipy	87	115
12	Tm	Dipy	84	109
13	La	Dipy	84	128

Таким образом, в данной работе впервые продемонстрирована возможность синтеза координационных соединений лантаноидов – аддуктов замещённых  $\beta$ -дикетонатов лантаноидов с некоторыми азотсодержащими гетероциклическими основаниями Льюиса обладающих жидкокристаллическими свойствами. Предложенная стратегия позволяет путем варьирования лигандов и заместителей в них получить широкий спектр лантаноидсодержащих мезогенных молекулярных блоков. При ориентации мезофаз, построенных из таких блоков, возможно создание надмолекулярно организованных, оптически- и магнитоанизотропных материалов с интересными фотофизическими свойствами.

### 5.6. Жидкокристаллический аддукт $\beta$ -дикетоната Eu(III) с 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридином<sup>26</sup>

В последнее время, аддукты  $\beta$ -дикетонатов лантаноидов исследуются как эмиттеры, трансмиттеры в органических светодиодах (OLED). В соединениях этого класса перенос заряда на излучающий ион лантаноида (эффект антенны), обеспечивают лиганды (например  $\beta$ -дикетоны, основания Льюиса), координированные с ионом лантаноида [28]. Однако, в неоднородных структурах на их основе происходит поглощение (самогашение) излучения одного иона лантаноида другим. В тоже время, в материалах с упорядоченной организацией ионов наблюдается значительное усиление люминесценции [29]. В связи с этим, самоорганизующиеся жидкокристаллические соединения рассматриваются как весьма перспективные [30, 31] для создания бездефектных высокоэффективных оптических сред. С этой целью мы провели синтез аддукта  $\beta$ -дикетоната европия с 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридином (рис. 5.6), обладающего свойством жидкого кристалла. Получение аддуктов  $\beta$ -дикетонатов лантаноидов с основаниями Льюиса обычно проводится в спиртоводной среде [32]. Однако низкая растворимость в воде использованных в нашей работе лигандов обусловила необходимость проведения реакции в безводном этаноле. Время реакции составляло не несколько часов, а 10 минут.

---

<sup>26</sup>Известия. РАН, Серия химическая, 2004, № 4, С. 904 – 905  
А.А. Князев, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов



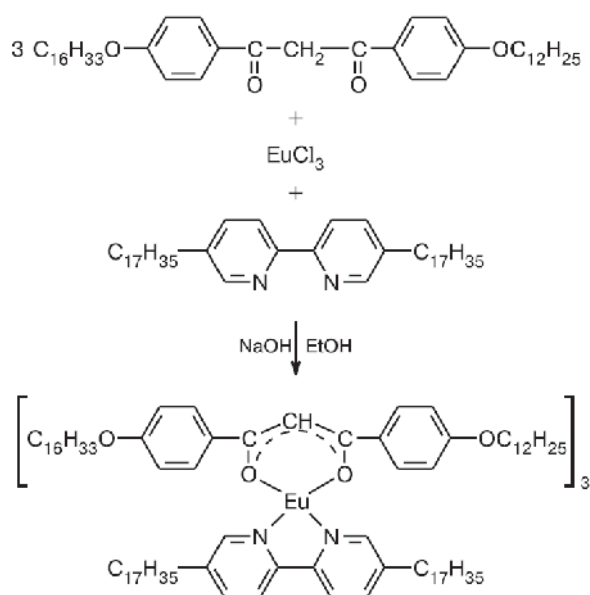


Рис. 5.6. Синтез аддукта β-дикетоната европия с 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридином

Структура аддукта доказана элементным анализом, ИК, и люминесцентными спектрами. Соединение при нагревании плавиться с образованием, наблюдаемой в поляризационном микроскопе веерной текстуры. Температуры фазовых переходов: кристалл-мезофаза 95°C и мезофаза-изотропная жидкость 130°C. При облучении ультрафиолетовым светом, синтезированный комплекс Eu показывает интенсивную красную фотолюминесценцию в твердом состоянии при комнатной температуре. В спектре наблюдаются переходы между  $^5\text{D}_0$  возбужденным состоянием и различными J-уровнями в области  $^7\text{F}$ . с высоким отношением интенсивностей  $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$  равным 16,1.

### 5.7. Новые нематогенные β-дикетоны для синтеза лантанидомезогенов<sup>27</sup>

Последние десятилетия интенсивно обсуждается проблема создания жидких кристаллов (ЖК) ориентируемых слабыми магнитными полями [33]. Основным достоинством использования, для управления ЖК, магнитного поля является возможность ориентации в любом

<sup>27</sup> Журнал общей химии, 2010, 80, №4, С. 594–598.

А.А. Князев, В.И. Джабаров, Д.В. Лапаев, В.С. Лобков, В. Хаазе, Ю.Г. Галяметдинов

направлении и стабильность ячейки обусловленная отсутствием электрохимических реакций. В ряде работ показано, что такие жидкие кристаллы должны обладать большой величиной анизотропии магнитной восприимчивости. Для этого в структуру ЖК вводились ионы Cu(II), Ni(II), Fe(III) и лантаноидов(III). Последние оказались наиболее эффективными в виду известной высокой анизотропии магнитной восприимчивости ионов Dy(III), Tb(III), Ho(III), Eu(III) и Er(III), превышающей таковую для обычных жидких кристаллов на 2-3 порядка. В тоже время, комплексные соединения лантаноидов с органическими лигандами, имеют высокий, обусловленный электронными переходами между 4f уровнями, квантовый выход люминесценции и узкую полосу эмиссии, что определяет широкие возможности их применения в оптоэлектронике [34-37].

Важнейшей задачей для практических применений, является получение бездефектной оптической среды с одноосно-ориентированными молекулами комплексов лантаноидов. Такая однородная среда [38], должна обеспечить максимальную эффективность люминесценции. При этом, регулирование степени поляризации, в том числе с помощью магнитных полей, открывает новые возможности использования таких сред в широком спектре оптоэлектронных устройств. Однако, почти все полученные до настоящего времени ЖК комплексы лантаноидов являются смектиками, ориентация которых затрудняется в виду их высокой вязкости. Безусловно, перспективными в этом отношении должны быть жидкокристаллические соединения лантаноидов, обладающие нематической мезофазой, которая, как известно, является самой маловязкой из всех типов мезофаз и способна ориентироваться слабыми магнитными полями [39].

В комплексах лантаноидов перенос энергии возбуждения на излучающий ион (эффект антенны), обеспечивают координированные с ионом лантаноида органические лиганды (например  $\beta$ -дикетоны, основания Льюиса) [40]. В настоящее время уже изучено большое количество  $\beta$ -дикетонов, которые являются жидкокристаллическими материалами или могут придавать жидкокристаллические свойства комплексам на их основе. Ранее нашей группой были получены первые образцы термостабильных нематических аддуктов  $\beta$ -дикетонатов лантаноидов с основаниями Льюиса [41], обладающих управляемой поляризованной люминесценцией. Одним из возможных путей применения этих комплексов может быть использование в качестве компонентов люминесцентных композиционных материалов (эмиттеров) на основе

жидкокристаллических проводящих полимеров. Однако, для полученных ранее нематических аддуктов лантаноидов оно ограничено слабым перекрыванием спектров излучения коммерческих проводящих полимеров, используемых в таких устройствах, со спектрами поглощения комплексов. Спектры поглощения аддуктов лантаноидов напрямую зависят от оптических характеристик лигандов ( $\beta$ -дикетонов). Поэтому важной задачей является получение  $\beta$ -дикетонов поглощающих в широком интервале длин волн и со структурой, которая бы придавала нематические свойства комплексам. Тем самым появилась бы возможность подбора компонентов в композите (полимеров, комплексов), обеспечивающая эффективный перенос энергии и максимальный выход люминесценции.

В этой работе получена серия новых  $\beta$ -дикетонов (рис. 5.7), содержащих в структуре циклогексановые и бензольные кольца. В качестве второго торцевого заместителя были использованы различные циклические функциональные группы.

Все  $\beta$ -дикетоны были синтезированы в соответствии с методом Адамса и Хаузера (рис. 5.7) [42]. Состав и строение продуктов подтверждены методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

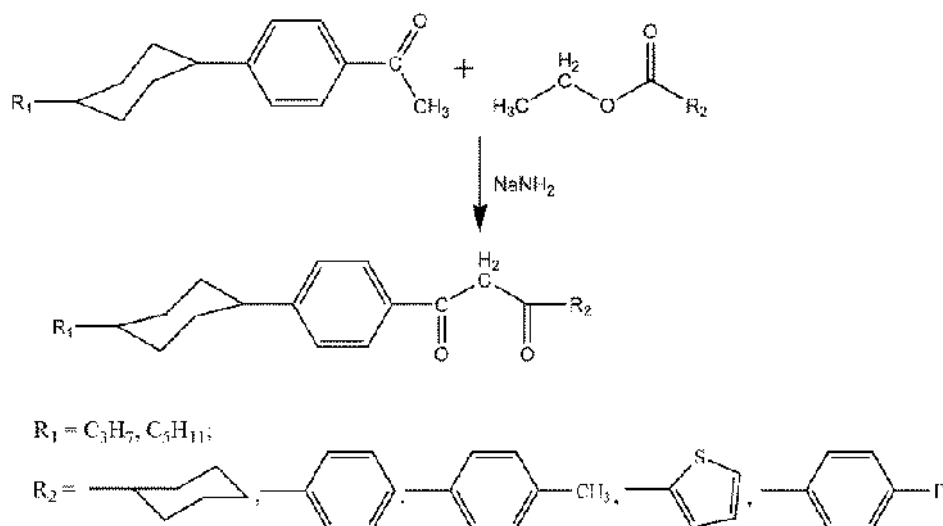


Рис. 5.7. Схема синтеза  $\beta$ -дикетонов

Идентификация жидкокристаллических свойств проводилась по данным поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) (по текстурам устанавливали типы мезофаз и температуры фазовых переходов) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Текстуры нематической фазы, наблюдаемые в поляризационном микроскопе,

представлены на рис. 5.8. Найденные методом поляризационной оптической микроскопии температуры фазовых переходов в дальнейшем сравнивались с данными ДСК (табл. 5.5). Как показывают данные (табл. 5.5), результаты, полученные этими методами, совпадают.

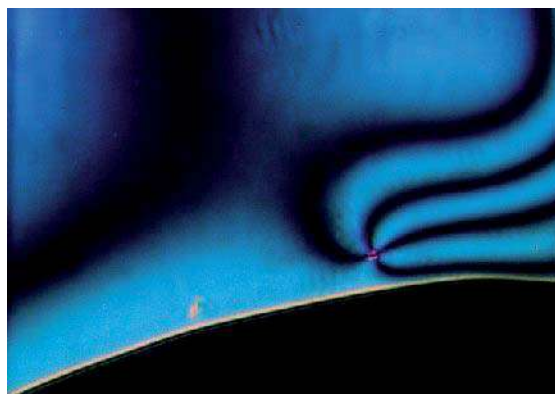


Рис. 5.8. Шлирен текстура нематической фазы  $\beta$ -дикетона 1-фенил-3-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)пропан-1,3-дион при  $T = 100^\circ\text{C}$ , увеличение 96х

Кривая ДСК (рис. 5.9) представлена на примере нематического  $\beta$ -дикетона 4 (табл. 5.5), обладающего энантиотропным мезоморфизмом. На кривой видно два отчетливых пика соответствующих переходам Cr-N ( $94^\circ\text{C}$ ) и N-I ( $109^\circ\text{C}$ ) при нагреве. При охлаждении наблюдается эффект переохлаждения с кристаллизацией ( $65^\circ\text{C}$ ).

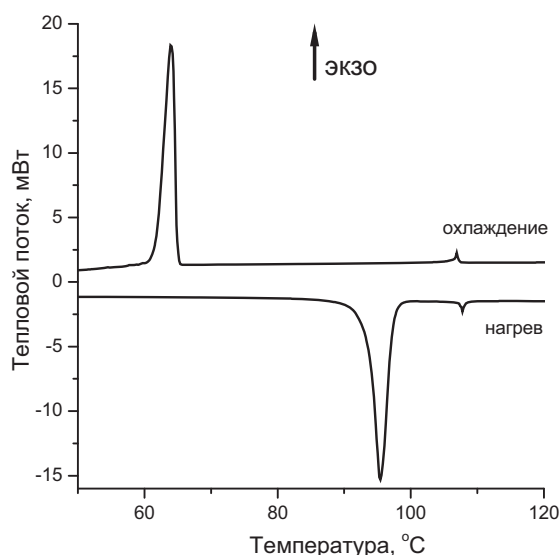
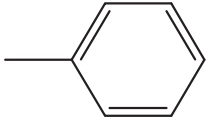
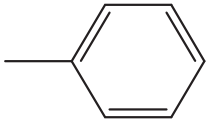
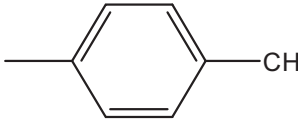
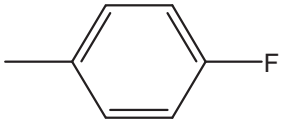
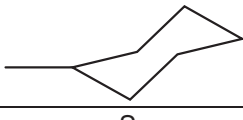
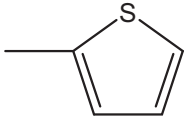


Рис. 5.9. Кривая ДСК  $\beta$ -дикетона №4

Таблица 5.5

## Термодинамические параметры фазовых переходов

№	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Фазовые переходы, °C	Температуры фазовых переходов, °C	ΔT, °C	Энтальпии фазовых переходов, кДж/моль
1	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		Cr → I	103		-
			I → N <sup>1</sup>	93		
2	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		Cr → N	61	32	9,45
			N → I	93		11,45
3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		Cr → I	115		23,55
			I → N <sup>a</sup>	103		-
4	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		Cr → N	94	15	-
			N → I	109		35,34
5	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		Cr → I	110		25,67
6	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		Cr → I	104		27,74

Анализ полученных данных показывает, что ЖК свойства появляются в β-дикетонах имеющих в своей структуре заместитель (R<sub>2</sub>), содержащий бензольное кольцо. Увеличение длины молекулы за счет алкильной цепочки в R<sub>1</sub> приводит к появлению энантиотропного мезоморфизма (соединение №2 табл.5.5).

С целью изучения возможности использования полученных на основе β-дикетонов соединений лантаноидов в люминесцентных композиционных материалах, были сняты спектры поглощения β-дикетонов в растворе (рис. 5.11) и проведено их сравнение со спектрами излучения известных коммерческих проводящих полимеров (рис. 5.10) PVC [поли(N-винилкарбазол)] и PFO [поли(9,9-диоктилфлуорен)], используемых в оптоэлектронных устройствах. Спектры поглощения всех β-дикетонов почти не перекрываются со спектром излучения по-

<sup>a</sup>Моноотропные мезофазы



лимера PFO, но имеют хорошее перекрывание с PVC. Максимальное перекрывание спектров наблюдалось для  $\beta$ -дикетона содержащего тиофеновое кольцо (соединение №6, табл. 5.5). Также хорошее перекрывание спектров наблюдалось для  $\beta$ -дикетонов с заместителями содержащими бензольные кольца (соединения № 1-4, табл. 5.5).

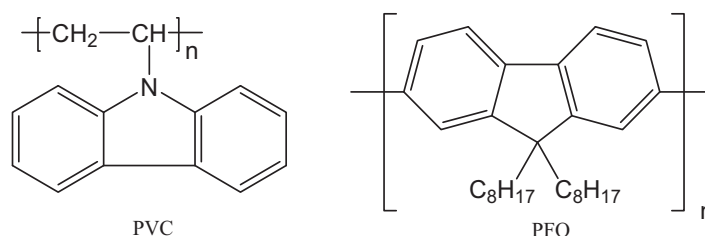


Рис. 5.10. Структуры полимеров PFO и PVC

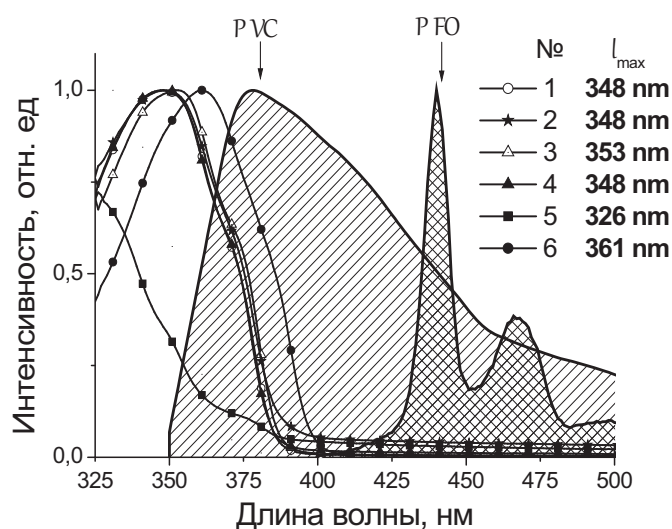


Рис. 5.11. Спектры поглощения  $\beta$ -дикетонов в растворе и излучения полимеров PVC и PFO

В результате работы синтезированы и охарактеризованы ЖК свойства новых  $\beta$ -дикетонов, которые являются перспективными лигандами для получения жидкокристаллических комплексов лантаноидов. В полученном ряду в зависимости от типа заместителя в  $\beta$ -дикетоне максимумы спектров поглощения варьируются в интервале длин волн от 330 до 370 нм. Что позволяет увеличить степень перекрывания спектров поглощения комплексов лантаноидов со спектрами излучения проводящих полимеров и тем самым расширить возможности использования соединений лантаноидов на основе полученных лигандов в люминесцентных пленочных композиционных материалах.

## 5.8. Люминесцентные свойства нематических лантаноидсодержащих смесей<sup>29</sup>

Термотропные нематические жидкие кристаллы (ЖК), благодаря высокой чувствительности к внешнему воздействию нашли широкое применение в качестве жидкой анизотропной среды в различных приборах отображения и обработки информации (дисплеи компьютеров и телевизоров, индикаторы, оптические преобразователи и т.д.). Основными свойствами, определяющими практическую значимость таких материалов, являются температуры кристаллизации, температурный интервал существования мезофазы, термостабильность, вязкость, упругость, диэлектрические и оптические свойства, удельная электропроводность и т.п. В настоящее время не найдено индивидуальных веществ, удовлетворяющих комплексу этих требований, и поэтому на практике, как правило, применяются композиции, состоящие из нескольких соединений [43].

В последнее время значительно продвинулись работы в области металломезогенов – соединений, содержащих атомы переходных металлов и способных образовывать жидкокристаллическую фазу, что заметно обогатило свойства жидких кристаллов за счет придания им уникальных оптических, электрических и магнитных свойств [44, 45]. Синтезированы металлсодержащие парамагнитные смектики [46] и нематики [47], в том числе первый высокоспиновый ( $S = 5/2$ ) термотропный жидкий кристалл – мезогенный комплекс с атомом Fe(III). Большинство металломезогенов при охлаждении стеклуются, сохраняя при этом надмолекулярную организацию, возникающую в мезофазе, что позволяет формировать упорядоченные молекулярные структуры и исследовать их свойства при низких температурах.

Особое место среди металломезогенов занимают лантанидомезогены. Введение в молекулу жидкого кристалла иона лантаноида позволяет объединить ориентационное поведение жидкокристаллических мезофаз с высокой магнитной анизотропией и люминесцентными свойствами ряда ионов лантаноидов и подойти к созданию multifunctional материалов с необычными магнитными и оптическими свойствами [48]. В настоящее время особое значение придаётся

---

<sup>29</sup> *Журнал физической химии*, 2011, №7, С. 1377-1380.

А.А. Князев, В.И. Джабаров, Е.Ю. Молостова, Д.В. Лапаев,  
В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов

созданию сред с поляризованной люминесценцией. Люминесцентные поляризаторы являются необходимым компонентом сенсоров при визуальной диагностике биосистем [49, 50], а также в цветных фотофильтрах ЖКдисплеев [51, 52].

Использование таких соединений, в частности комплексов Eu(III) и Tb(III), в нематических композиционных смесях позволит получить материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками за счет более легкой ориентации [53] и придания им уникальных оптических свойств [54]. Учитывая продемонстрированную соединениями этого класса гигантскую величину магнитной анизотропии, появляется возможность управления интенсивностью и поляризуемостью люминесценции не только электрическими, но и магнитными полями [55].

В литературе сообщалось о попытке создания нематических лантаноидсодержащих ЖК-систем путем допирования холестерических жидких кристаллов комплексами лантаноидов [56]. Группой профессора Биннеманса созданы комплексы лантаноидов, обладающие нематической мезофазой [57]. Однако жидкокристаллические свойства комплексам придавались за счет присоединения громоздкой молекулы [4,5-f]имидазо-1,10-фенантролина в качестве лиганда. В результате комплексы имели узкие интервалы существования мезофазы и, что неприемлемо для использования, высокую температуру перехода мезофаза - изотропная жидкость, при которой они разлагаются.

Нашей группой в 2008 году были впервые получены термостабильные комплексы лантаноидов, обладающие нематической мезофазой в широком интервале температур ( $\approx 50^\circ\text{C}$ ) [58]. Однако температуры фазовых переходов индивидуальных соединений не являются достаточно удобными для исследования и использования лантаноидомезогенов в качестве оптических сред в различных устройствах.

В данной работе проведено исследование возможности получения нематических лантаноидсодержащих ЖК-систем с широким интервалом мезофазы и низкой температурой кристаллизации или стеклования. В качестве базовых соединений использованы недавно полученные [59] аддукты лантаноидов  $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-3})_3\text{bpy}_{17}$  (рис. 5.12). Ниже приведена структурная формула трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)гексан-1,3-дионо]-[5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридин]лантаноида, где  $\text{CPDK}_{3-3}$  – 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)гексан-1,3-дион,  $\text{bpy}_{17}$  – 5,5-дигептадецил-2,2'-бипиридин, Ln – La(III) (I), Eu(III) (II) и Tb(III) (III), проявляющие нематический мезоморфизм, и коммер-

ческие нематические жидкие кристаллы пентилоксицианоби-фенил (5ОЦБ) и холестерилмиристат (ХМ), которые применяются при создании коммерческих смесей, проявляющих ЖК-свойства при комнатной температуре. Выбор компонентов обусловлен близкими значениями температур фазовых переходов и задачей использования соединений, обладающих хорошей взаимной растворимостью.

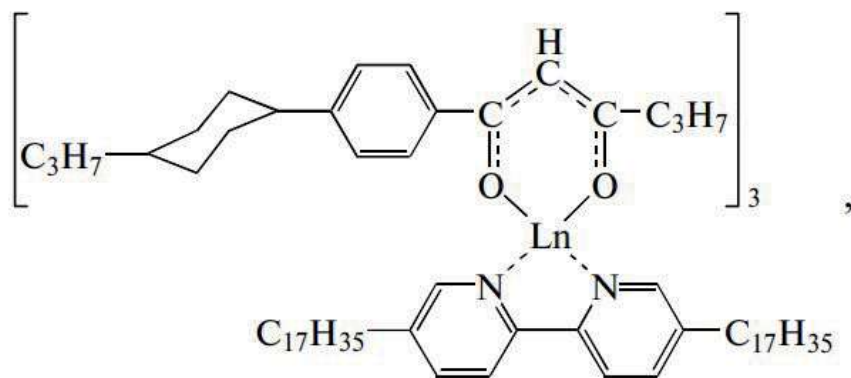


Рис. 5.12. Структурная формула трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)гексан-1,3-дионо]-[5,5'-дигептаде-цил-2,2'-бипиридин]лантаноида

Температурный интервал мезофазы в полученных смесях с увеличением количества органического компонента незначительно сужается. Как видно из диаграммы плавкости, полученные смеси относятся к семейству систем с непрерывным нематическим раствором [60]. В данной системе нематический раствор является топологическим аналогом непрерывных твердых растворов типа I Розебома для “обычных” систем [61]. Из полученных результатов видно, что с коммерческими ЖК не удастся получить низкотемпературные лантаноидсодержащие смеси. Это, по-видимому, связано с определенным различием в структуре соединений.

Важным условием получения эвтектической смеси является подобие строения компонентов. Это должно обеспечить их хорошую взаимную растворимость. Поэтому в качестве второго компонента выбраны синтезированные в нашей группе замещенные  $\beta$ -дикетоны, обладающие нематическим мезоморфизмом (рис. 5.13).

Данные  $\beta$ -дикетоны являются аналогами лигандов, которые использовались в синтезе комплексов лантаноидов.

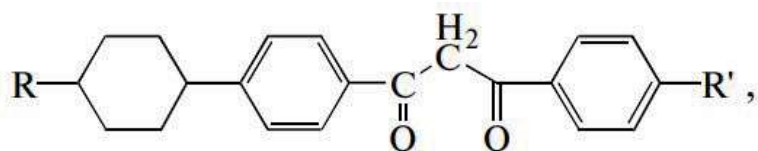


Рис. 5.13. Структурная формула  $\beta$ -дикетонов: 1-(4-фторфенил)-3-(4-(4-пропилциклогексил)пропан-1,3-диона–IV и 1-(4-(4-пентилциклогексил)-3-фенилпропан-1,3-диона – V,  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  (IV),  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}' = \text{F}$  (V)

Для полученных систем наблюдается значительное снижение температур перехода  $\text{Cr}-\text{Cr} + \text{N}$  (кристалл–кристалл + нематик) и увеличение интервала мезофазы. Фазовая диаграмма представлена на примере системы I–V (рис. 5.14). По виду диаграммы можно судить о том, что данные системы относятся к системам с нематическим непрерывным раствором типа II Розебома [62].

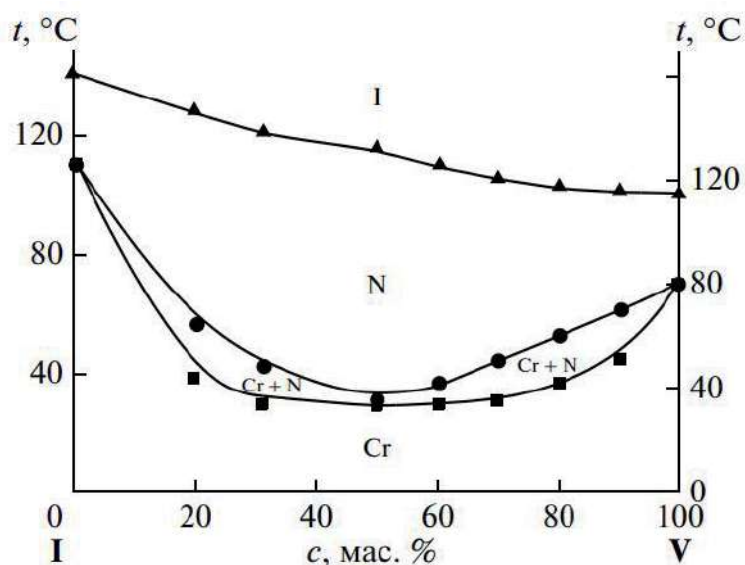


Рис. 5.14. Фазовая диаграмма бинарной системы I–V

Для систем с  $\beta$ -дикетоном V наблюдается значительное расширение области мезофазы и существенное снижение температуры кристаллизации (до  $30^\circ\text{C}$ ). При кристаллизации компоненты смеси (в соотношении 1:1) образуют простую эвтектику. При этом низкая температура перехода  $\text{Cr}-\text{N}$  наблюдается при содержании лантанидомезогена от 20 до 70%, что позволяет варьировать соотношение компонентов, при этом сохраняя низкие температуры кристаллизации и широкий интервал мезофазы. Для систем с  $\beta$ -дикетоном IV интервал мезофазы увеличивается не более чем на  $20^\circ\text{C}$  при содержании лантанидомезогена от 30 до 60%.



Из кривой ДСК (рис. 5.15) для смеси I–V (1:1) видно, что пик, соответствующий переходу Cr–N, очень широкий. Это связано с постепенным плавлением смеси, когда одновременно присутствуют и кристаллы, и нематическая фаза (область Cr + N). Значения температур фазовых переходов согласуются с данными поляризационной оптической микроскопии. Термогравиметрический анализ образцов на примере системы I–V. Смесь термостабильна и не разлагается при нагреве (рис. 5.15).

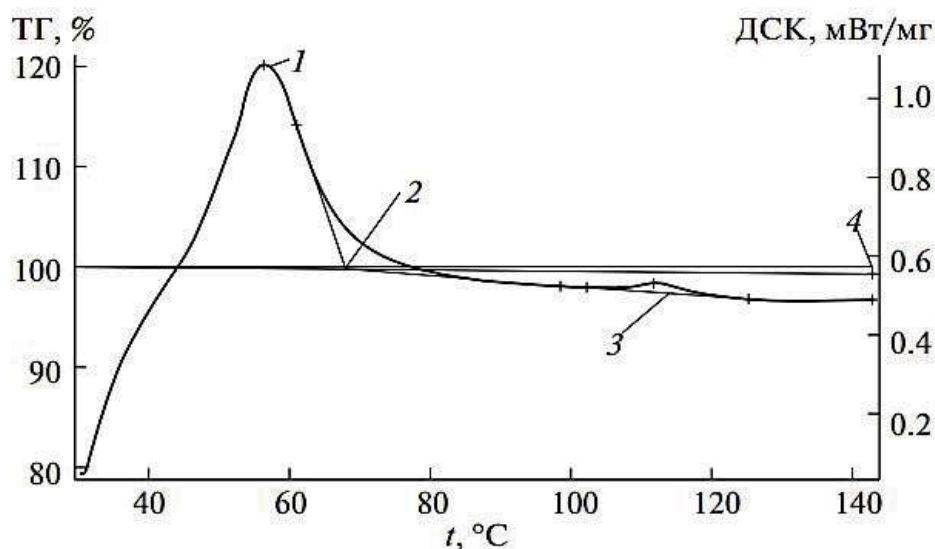


Рис. 5.15. Кривая ДСК для смеси I–V: 1 – пик 56.3°C; 2 – конец пика 67.9°C; 3 – комплексный пик: площадь 1.038 Дж/г, пик – 111.8°C, начало – 108.6°C, конец – 118.3°C; 4 – изменение массы – 0.77%

С целью изучения оптических свойств на основе смесей, содержащих ион Eu(III), методом покрытия подложки при вращении были получены однородные пленки образцов комплекса II и смесей состава II–IV, II–V с соотношением компонентов 1:1. При облучении ультрафиолетовым светом пленки комплекса Eu(III) и его смесей с дикетонами IV и V показывают интенсивную красную фотолюминесценцию при температуре ~20°C (рис. 5.16).

В спектрах люминесценции наблюдаются переходы, главным образом, с нижнего уровня  $^5D_0$  на подуровни основного мультиплета  $^7F_J$  ( $J = 0-4$ ), характерные для иона  $Eu^{3+}$ . Переход  $^5D_0-^7F_2$  обладает наибольшей интенсивностью. Сравнение спектров люминесценции композитов показывает, что наибольшей интенсивностью излучения обладает смесь II–IV. Интенсивность излучения смеси II–V в 1.8 раза, а смеси II–IV в 2.4 раза больше, чем чистого комплекса II. Как прави-

ло, интенсивность люминесценции возрастает с увеличением концентрации ионов  $\text{Eu(III)}$  до определенной величины, затем происходит самогашение люминесценции, связанное с увеличением концентрационного тушения. Более интенсивное излучение смесей по сравнению с чистым комплексом  $\text{Eu(III)}$  вероятно связано с тем, что молекулы комплекса  $\text{Eu(III)}$  в смеси распределены равномерно относительно друг друга, что уменьшает концентрационное тушение. Другим объяснением может также служить возможное (при нагреве образцов) замещение лигандов ( $\text{CPDK}_{3-3}$ ) в комплексе на  $\beta$ -дикетоны IV и V, которые более эффективно передают энергию на ион  $\text{Eu(III)}$ .

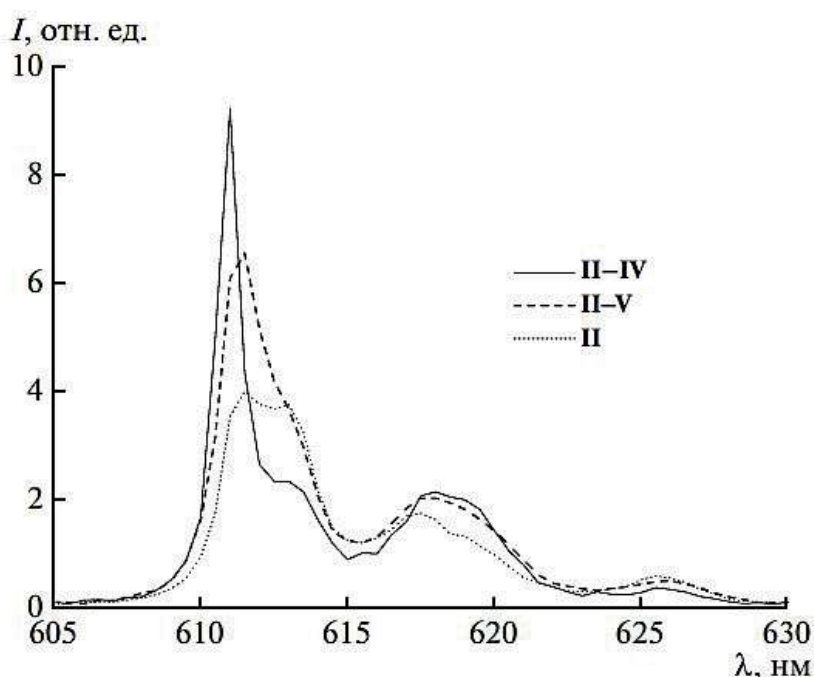


Рис. 5.16. Спектры люминесценции смесей и индивидуального комплекса, нормализованные относительно интенсивности пика при 597 нм, соответствующего переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$

Таким образом, показана возможность создания нематических смесей, содержащих лантанидомезогены и обладающих широким температурным интервалом мезофазы. Для смеси I–V при содержании лантанидомезогена от 20 до 70% возможно существенное снижение температуры кристаллизации до 32°C. При облучении УФ-светом пленки смесей, содержащих комплексы  $\text{Eu(III)}$ , излучают в красной области. Установлено, что в пленках композитов на основе комплекса  $\text{Eu(III)}$  происходит увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с чистым комплексом в 2,4 раза.

## 5.9. Анизотропия молекулярной магнитной восприимчивости мезогенных комплексов лантаноидов<sup>30</sup>

Комплексы лантаноидов привлекают внимание исследователей как материалы для создания молекулярных магнитов [63], устройств хранения информации [64], контрастных реагентов в магниторезонансной томографии [65] и шифтреагентов в ЯМР [66] благодаря уникальности магнитных свойств некоторых представителей ряда лантаноидов [67]. Анизотропия магнитной восприимчивости лантанидомезогенов на порядки выше, чем органических жидких кристаллов [68], поэтому на их основе возможно создание материалов [65–67, 69–71], управляемых слабыми внешними магнитными полями. Основной проблемой при создании лантаноидсодержащих магнитных жидких кристаллов является то, что образуемые ими, как правило, смектические и дискотические мезофазы, обладают высокой вязкостью, что не способствует возможности легкого управления молекулами в магнитном поле. Однако, относительно недавно, в нашей группе удалось получить лантанидомезогены, обладающие стабильной нематической мезофазой [72], которая является наименее вязкой по сравнению с другими типами мезо фаз [73].

Основным параметром, определяющим поведение мезофазы в магнитном поле, является анизотропия магнитной восприимчивости молекулы  $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ , где  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  – компоненты тензора магнитной восприимчивости параллельно и перпендикулярно максимальной оси эллипсоида магнитной восприимчивости молекулы соответственно. Чем выше по абсолютной величине значение  $\Delta\chi$ , тем проще управлять ориентацией молекулы в пространстве. Наибольшие значения анизотропии магнитной восприимчивости имеют ионы Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III) [73].

Основными способами определения анизотропии магнитной восприимчивости являются использование метода Фарадея, и исследования методом ЭПР спектроскопии [70]. Знак анизотропии магнитной восприимчивости можно определить из эксперимента по магнитному двулучепреломлению, который заключается в измерении двулучепреломления света, проходящего через исследуемое вещество в магнитном поле – эффект Котона–Мутона [74–76].

---

<sup>30</sup> Журнал физической химии, 2011, №8, С. 1568-1572

В.И. Джабаров, А.А. Князев, В.Ф. Николаев, Ю.Г. Галяметдинов

Поведение молекул в магнитном поле характеризуется их анизотропной магнитной восприимчивостью  $\Delta\chi_{ij}$ , а оптические свойства частиц – анизотропией электрической поляризуемости  $\Delta b_{ij}$ . В произвольно выбранной системе координат молярная парамагнитная константа  ${}_mP$  [77] представляет собой:

$$P_m = \frac{2\pi N_A}{45kT} \sum \Delta b_{ij} \Delta\chi_{ij}, \quad (5.3)$$

где  ${}_mP$  – молярная константа двулучепреломления,  $N_A$  – число Авогадро,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\Delta\chi_{ij}$  – анизотропия магнитной восприимчивости,  $\Delta b_{ij}$  – анизотропия электронной поляризуемости.

Таким образом, определить значение молекулярной анизотропии магнитной восприимчивости возможно найдя из эксперимента константу  ${}_mP$  и вычислив значение  $\Delta b_{ij}$ .

По методике [77] получена серия жидкокристаллических аддуктов трис(β-дикетонатов) лантаноидов (рис. 5.17).

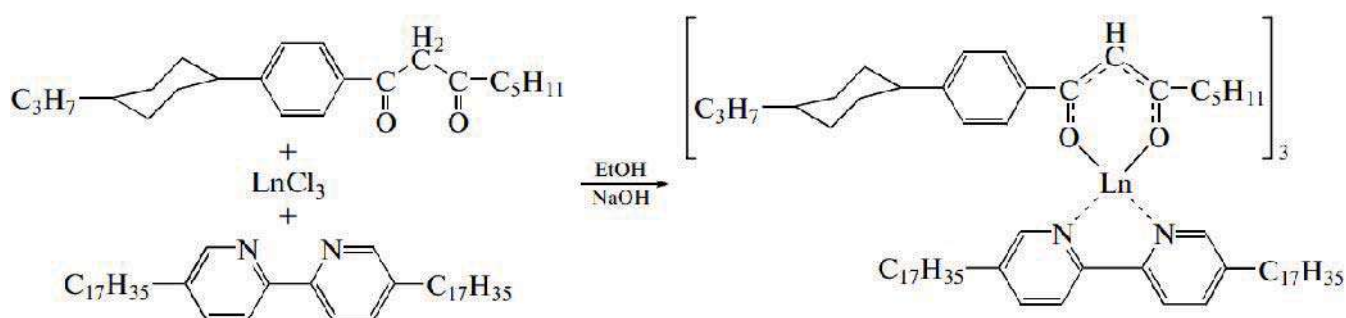


Рис. 5.17. Получение серии жидкокристаллических аддуктов трис(β-дикетонатов) лантаноидов с 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридином  $Ln(CPDK_{3-5})_3Vpy_{17-17}$ :  $Ln = Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Dy$ ;  $CPDK_{3-5}$  – β-дикетон (1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион);  $Vpy_{17-17}$  – 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридин

Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК-, ЯМР- $^1H$ -спектроскопии. Типы мезофаз и температуры фазовых переходов комплексов установлены методами поляризационной оптической микроскопии (ПОМ).

Все синтезированные комплексы полимораны и проявляют смектический и нематический мезоморфизм. Температуры фазовых переходов представлены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

## Температуры фазовых переходов (t) комплексов

 $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Bpy}_{17-17}$ 

Ln	t, °C		
	Cr → SmA	SmA → N	N → I
Eu	80	114	144
Tb	76	103	153
Dy	70	106	142
Ho	76	98	147
Er	77	103	141
Tm	73	113	149

В [75] изучены магнитооптические свойства жидкокристаллических комплексов лантаноидов с основаниями Шиффа. Показано, что в растворах  $\text{CCl}_4$  соединения этого класса ассоциированы, зависимость двулучепреломления от квадрата напряженности магнитного поля носит нелинейный характер и наблюдает эффект Майорана [75]. Поэтому, использование эффекта магнитного двулучепреломления для нахождения молекулярной величины анизотропии магнитной восприимчивости не возможно.

Исследуемые в настоящей работе комплексы имеют насыщенную координационную сферу, в которой нет противоиона и которая заполнена лигандами, не имеющими активных функциональных групп. Поэтому способность аддуктов к ассоциации в растворе затруднена. Наличие в структуре лигандов большого числа алкильных и арильных фрагментов также стерически препятствует образованию межмолекулярных ассоциатов, например Ln–Ln за счет экранирования иона лантаноида. В связи с вышесказанным, появляется возможность оценить величину молекулярной анизотропии магнитной восприимчивости путем измерения магнитного двулучепреломления в растворе.

Молекулярная величина анизотропии магнитной восприимчивости определена путем измерения величины магнитного двулучепреломления растворов комплексов в  $\text{CCl}_4$ .

Для каждой концентрации исследуемого раствора проводили серию из пяти измерений при разных напряженностях магнитного поля – 20, 16.2, 10.8; 5.4 кЭ, а также в отсутствии магнитного поля. Для последующих расчетов определили магнитное двулучепреломление бензола, с помощью которого были найдены константы магнитно-



го двулучепреломления раствора. Зависимость величин магнитного двулучепреломления от квадрата напряженности магнитного поля представлена на рис. 5.18.

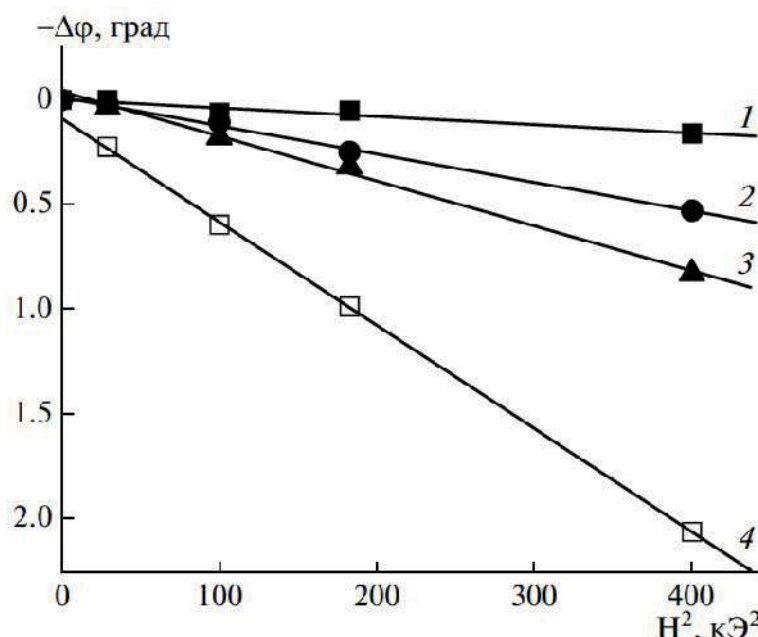


Рис. 5.18. Зависимости магнитооптического эффекта ( $\Delta\phi$ ) от квадрата напряженности магнитного поля для комплексов  $\text{Dy}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$  при различных концентрациях: 1 –  $1 \times 10^{-6}$ , 2 –  $5 \times 10^{-6}$ , 3 –  $1 \times 10^{-5}$ , 4 –  $2.25 \times 10^{-5}$  моль/л

Прямолинейный характер полученных кривых свидетельствует о том, что в исследуемых соединениях, в отличие от описанных ранее комплексов с основаниями Шиффа [75], отсутствуют межмолекулярные ассоциаты.

По уравнению (2) рассчитаны молярные константы магнитного двулучепреломления. На рис. 5.19 представлена зависимость молярной константы магнитного двулучепреломления от концентрации на примере комплекса  $\text{Dy}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$ .

Как видно из рис. 5.19 молярная константа магнитного двулучепреломления не зависит ни от концентрации комплекса, ни от напряженности магнитного поля. Рассчитанные молярные константы магнитного двулучепреломления представлены в табл. 5.7.

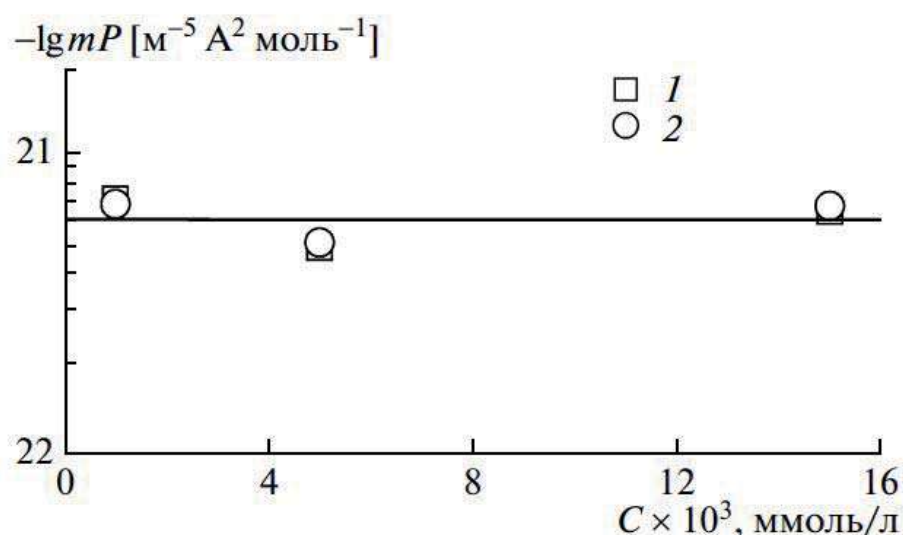


Рис. 5.19. Зависимость молярной константы магнитного двулучепреломления от концентрации раствора  $\text{Dy}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$  при различных напряженностях магнитного поля: 1 – 20, 2 – 10.8 кЭ

Таблица 5.7

**Молярные константы магнитного двулучепреломления комплексов лантаноидов состава  $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$**

Ln	$mP \times 10^{12}$ , э.м.е.	Ln	$mP \times 10^{12}$ , э.м.е.
Eu	0.99	Ho	-1.32
Tb	-3.46	Er	2.46
Dy	-4.04	Tm	1.53

Наибольшим магнитооптическим эффектом обладают комплексы Tb(III) и Dy(III), в то время как комплекс Eu(III) при малых значениях магнитного поля (5.4 кЭ) не обнаруживал эффекта магнитного двулучепреломления. Положительное значение константы магнитного двулучепреломления свидетельствует о том, что максимальные оси эллипсоидов магнитной восприимчивости и электронной поляризуемости комплексов совпадают, отрицательное значение – о взаимно перпендикулярном расположении максимальных осей эллипсоидов.

Из расчета по тензорной аддитивной схеме анизотропия поляризуемости для комплекса  $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$  соединений лантаноидов, найденное значение ( $36.6 \text{ \AA}^3$ ) использовалось при дальнейших расчетах для всего ряда исследуемых комплексов.

По уравнению (5.3) с использованием найденных молярных парамагнитных констант найдены молекулярные величины анизотропии магнитной восприимчивости комплексов  $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$  (табл.

5.8). Полученные значения сравнивались с анизотропиями магнитной восприимчивости, описанными в литературе для координационных соединений лантаноидов, имеющих различное строение координационной сферы [78, 79].

Таблица 5.8

**Значения величин молекулярной анизотропии магнитной восприимчивости комплексов лантаноидов**

**$\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17} (\Delta\xi \times 10^6, \text{см}^3/\text{моль})$**

Ln	$\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17}$	$\text{Ln}(\text{dpm})_3(\text{pic})_2$	$\text{Ln}(\text{antip})_6\text{I}_3$	$\text{LnL}_3\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2$
Eu	-3981	-	-915	-700
Tb	-13923	-15838	-26810	-8220
Dy	-16253	-24606	-12002	-19470
Ho	-5311	-	-7353	-12840
Er	9894	3655	6540	5980
Tm	6154	1831	12803	-

Известно, что значения анизотропии магнитной восприимчивости комплексов лантаноидов определяются не только природой металла, но и искажениями в строении координационной сферы. Согласно данным работы значения анизотропии магнитной восприимчивости, например, для комплексов Dy(III), могут меняться в пределах от  $-104$  до  $8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{моль}^{-1}$  в зависимости от геометрии координационного узла. По сравнению с органическими парамагнитными жк, содержащими стабильные радикалы [80], ориентация которых возможна при магнитных полях напряженностью 1.5–2 Т, анизотропия магнитной восприимчивости комплексов лантаноидов больше на два порядка, что должно позволить ориентировать слой лантанидомезогена слабыми внешними магнитными полями.

Показано, что комплексы лантаноидов  $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$  в растворе  $\text{CCl}_4$  не образуют ассоциаты, что подтверждается линейной зависимостью магнитного двулучепреломления от квадрата напряженности поля. Впервые определена величина молекулярной анизотропии магнитной восприимчивости для жидкокристаллических аддуктов лантаноидов, обладающих маловязкой нематической мезофазой. Полученные значения на два порядка превышают величину анизотропии магнитной восприимчивости органических жидких кристаллов.

## 5.10. Оптическая анизотропия жидкокристаллических комплексов лантаноидов<sup>31</sup>

Важным достижением последних лет является разработка методов получения термотропного жидкокристаллического состояния в расплавах комплексов редкоземельных металлов. В результате были синтезированы разнообразные жидкокристаллические комплексы лантаноидов (ЖКЛ) с широкой вариацией лигандов и противоионов в их составе. Эти соединения были охарактеризованы по типам мезофазы, температуре и теплоте фазовых переходов с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа и поляризационной микроскопии [81–88]. Благодаря наличию лантаноидов ЖК комплексы обладают парамагнитными свойствами в отличие от подавляющего большинства термотропных жидких кристаллов, являющихся диамагнитными веществами. Как следствие, для них характерна высокая анизотропия магнитной восприимчивости, которая оказалась на несколько порядков выше, чем у всех известных ранее жидкокристаллических соединений [81, 82, 87].

Большая величина магнитной анизотропии редкоземельных мезогенов является фундаментом для развития магнитооптики жидких кристаллов, обнаружения новых магнитооптических эффектов, использования таких систем в управляемых магнитным полем дисплеях и в целях магнитной дефектоскопии. Представляется очевидным, что магнитооптические эффекты в ЖК определяются не только магнитной анизотропией вещества, но зависят и от их оптической анизотропии.

Поэтому в настоящей работе впервые экспериментально определена оптическая анизотропия ряда смектических и нематических ЖКЛ раз личной химической структуры и установлено влияние природы комплексообразующих лантаноидов, лигандов, а также противоионов на величину этого важного оптического параметра ЖК вещества.

Объектами исследования были ЖКЛ с различными лигандами и противоионами, а также разнолигандные комплексы. В качестве лигандов использовались азометиновые соединения (основания Шиффа) с длинными алкильными цепочками, а также основания Льюиса. Противоионами служили алкилоксисульфаты, перфторалкил сульфаты и

---

<sup>31</sup> *Оптика и спектроскопия, 2014, Т. 116, № 1, С. 68–74*  
*А.П. Ковшик, Е.С. Крайнюков, С.А. Ковшик, А.А. Князев,*  
*Ю.Г. Галяметдинов, Е.И. Рюмцев*

$\text{NO}_3$ . Температуры и теплоты фазовых переходов, типы мезофаз были определены с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и поляризационной микроскопии. Два из исследованных комплексов образуют смектическую и нематическую фазы, остальные только смектическое состояние. Химические структуры лигандов, противоионов и температуры фазовых переходов приведены в табл. 5.9.

На рис. 5.20 представлены температурные зависимости измеренных значений  $n_e$ ,  $n_o$ ,  $n_{is}$  и рассчитанных значений  $n_e$  для комплекса ЖКЛ-1. Видно, что экспериментальные значения  $n_e$  количественно соответствуют рассчитанным указанным выше способом величинам  $n_e$ , которые представлены на рис. 5.20 сплошной линией. Это непосредственно свидетельствует об однородности макроскопической ориентации образца и возможности использования формул для расчета главного значения показателя преломления  $n_e$  исследованных ЖКЛ.

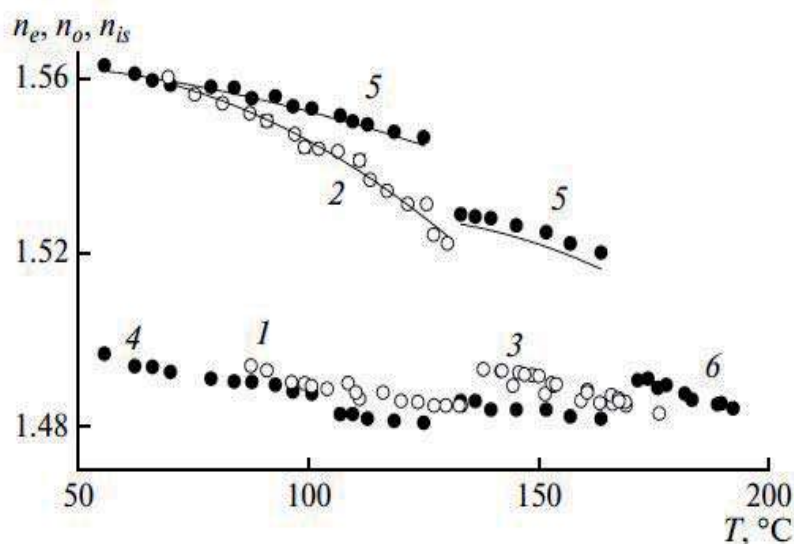


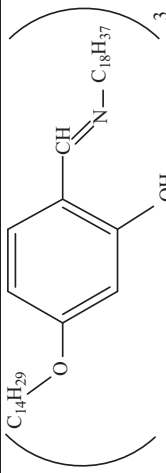
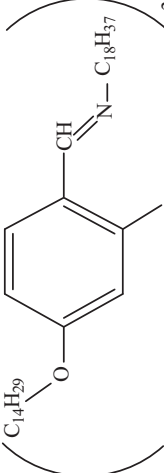
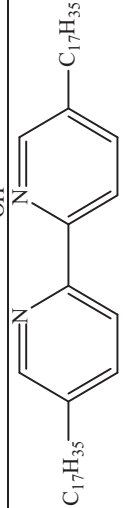
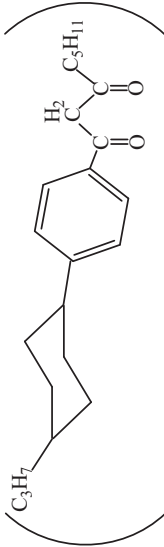
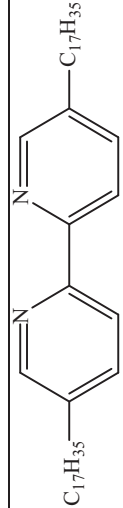
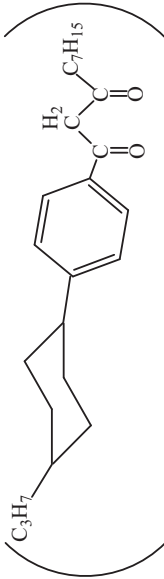
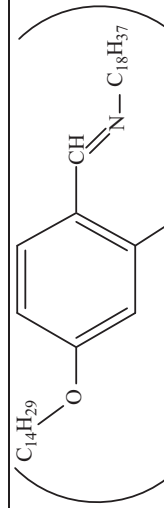
Рис. 5.20. Температурная зависимость экспериментально определенных показателей преломления  $n_o$  (1, 4),  $n_e$  (2, 5),  $n_{is}$  (3, 6) и рассчитанных  $n_e$  (сплошные кривые) для ЖКЛ-1 (1–3) и ЖКЛ-2 (4–6)

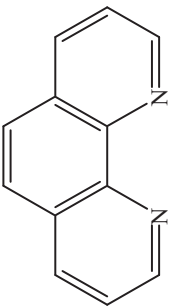
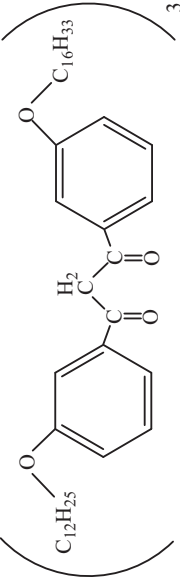
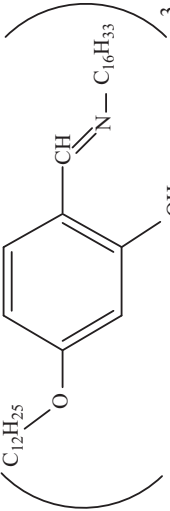
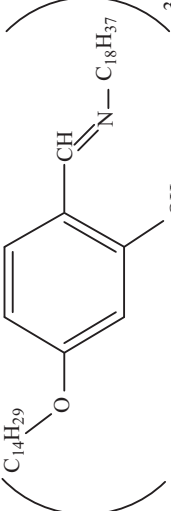
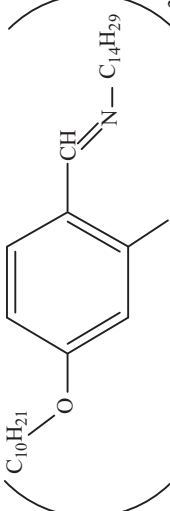
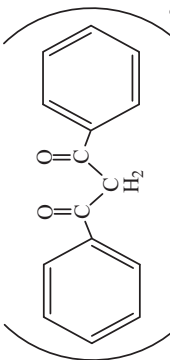
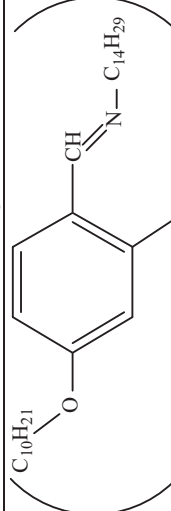
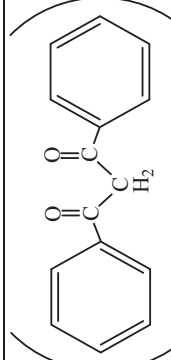
Более сложная зависимость  $n_e$  и  $n_o$  от температуры установлена в монокристалле комплекса ЖКЛ-2 (рис. 5.20), для которого экспериментально обнаружены скачкообразные изменения  $n_e$  и  $n_o$ , что, повидимому, связано со смектическим полиморфизмом в температурной области существования мезофазы. В этом случае экспериментально определенные значения  $n_e$  и рассчитанные (сплошная линия) также количественно совпадают в пределах погрешности измерений.



Таблица 5.9

Химические формулы комплексообразователей (лантаноидов), лигандов, противоионов, температуры фазовых переходов и оптическая анизотропия  $\Delta n$  исследованных комплексов

Ln	Лиганд	Противоион или лиганд	Температуры фазовых переходов, °C	$\Delta n$
Dy ЖКЛ-1		$(C_3H_7SO_4)_3$	Cr-91-S-135-I	0.036 – 0.06 $\lambda = 546$ nm
Ho ЖКЛ-2		$(NO_3)_3$	Cr-54-S <sub>1</sub> -129-S <sub>2</sub> -166-I	0.038 – 0.067 $\lambda = 546$ nm
Eu ЖКЛ-3			Cr-88-S-122-N-130-I	0.012 – 0.085 $\lambda = 632$ nm
Yb ЖКЛ-4			Cr-83-S-106-N-112-I	0.01 – 0.087 $\lambda = 632$ nm
Dy ЖКЛ-5		$(C_{12}H_{25}SO_4)_3$	Cr-58-S-83-I	0.028 – 0.04 $\lambda = 546$ nm

Ln	Лиганд	Противоион или лиганд	Температуры фазовых переходов, °С	$\Delta n$
Dy ЖКЛ-6			Cr-64-S-142-I	0.005 – 0.032 $\lambda = 546$ нм
Tb ЖКЛ-7		$(\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{CH}_2\text{SO}_4)_3$	Cr-103-S-129-I	0.003 – 0.01 $\lambda = 546$ нм
Tb ЖКЛ-8		$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_3$	Cr-59-S-88-I	0.01 – 0.019 $\lambda = 546$ нм
Pr ЖКЛ-9			Cr-75-S-98-I	0.004 – 0.009 $\lambda = 546$ нм
La ЖКЛ-10			Cr-74-S-92-I	0.003 – 0.006 $\lambda = 546$ нм

Однородно ориентированные образцы удалось получить и для ЖКЛ-3, однако экспериментальные значения  $n_e$  оказались значительно меньше рассчитанных (рис. 5.21), что указывает на то, что оптическая ось монокристалла ЖКЛ-3 составляет с направлением преломляющего ребра клина угол, отличный от нуля. Поэтому для определения оптической анизотропии ЖКЛ-3 использовались вычисленные значения  $n_e$ .

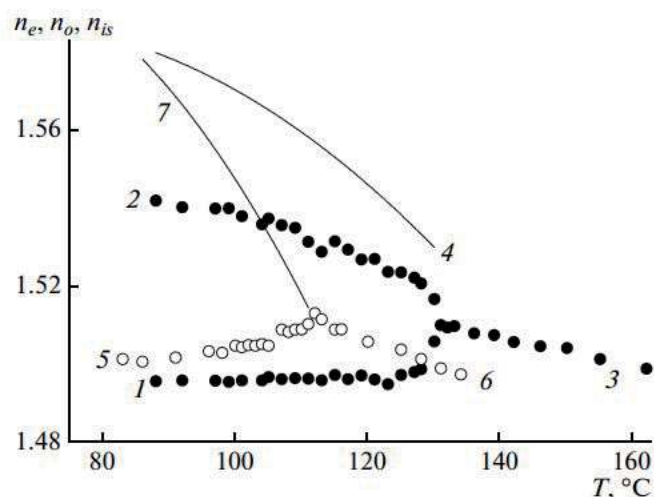


Рис. 5.21. Температурная зависимость экспериментально определенных показателей преломления  $n_o$  (1, 5),  $n_e$  (2),  $n_{is}$  (3, 6) и рассчитанных  $n_e$  (сплошные кривые 4, 7) для ЖКЛ-3 (1–4) и ЖКЛ-4 (5–7)

Для всех остальных образцов, представленных в табл. 3.9, показатель преломления  $n_e$  измерить не удалось из-за сильного рассеяния света, являющегося, по-видимому, следствием их полидоменной структуры. Поэтому были измерены только  $n_o$  и  $n_{is}$  (рис. 5.21, 5.22). В этом случае оптическую анизотропию определяли с использованием экспериментальных значений  $n_o$  и рассчитанных величин  $n_e$ .

Таким образом, нами были определены значения главных показателей преломления  $n_e$ ,  $n_o$ ,  $n_{is}$ , а также оптической анизотропии  $\Delta n$  для ряда ЖКЛ с различной молекулярной структурой. Величины  $\Delta n$  в температурном интервале существования мезофазы для всех исследованных образцов приведены в последнем столбце табл. 3.9. Здесь можно видеть, что оптическая анизотропия составляет величину от 0.002 до 0.09. Это означает, что исследованные ЖКЛ существенно отличаются по своим оптическим свойствам от классических каламитных жидких кристаллов, у которых величины  $\Delta n$  могут превышать соответствующие значения для ЖКЛ на порядок и более.

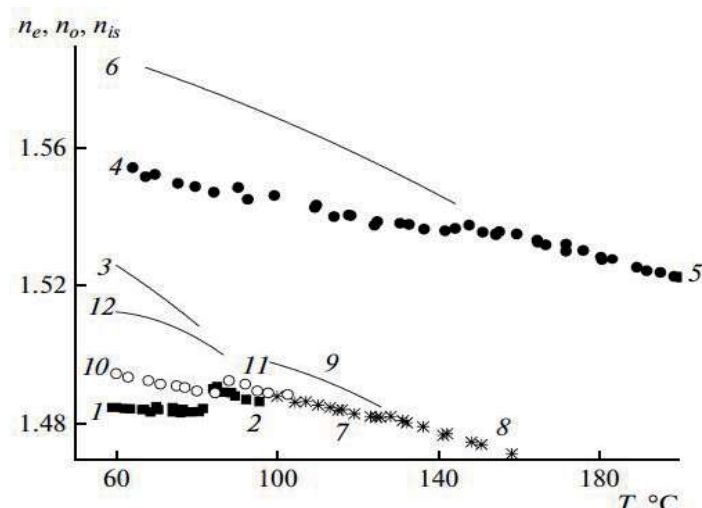


Рис. 5.22. Температурная зависимость экспериментально определенных показателей преломления  $n_o$  (1, 4, 7, 10),  $n_{is}$  (2, 5, 8, 11) и рассчитанных  $n_e$  (сплошные кривые 3, 6, 9, 12) для ЖКЛ-5 (1-3), ЖКЛ-6 (4-6), ЖКЛ-7 (7-9) и ЖКЛ-8 (10-12)

Очевидно, причины таких различий следует искать в строении и электрических свойствах молекул исследованных веществ. Связь оптической анизотропии мезофазы с анизотропией поляризуемости молекул  $\Delta b = b_1 - b_2$ , ( $b_1$  и  $b_2$  – поляризуемости вдоль продольной и поперечной осей комплекса) может быть получена из соотношения для анизотропии молекулярной рефракции  $\Delta R$ :

$$\Delta R = \left( \frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} - \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} \right) \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \Delta b S, \quad (5.4)$$

где  $M$  – молярная масса,  $\rho$  – плотность,  $N_A$  – число Авогадро,  $S$  – степень ориентационного порядка. При малой величине  $\Delta n$  действующее на молекулу поле Лоренца можно считать изотропным и заменить в формуле (5.4)  $n_e^2 + 2$  и  $n_o^2 + 2$  на  $\langle n \rangle^2 + 2$ . В этом случае

$$(n_e - n_o) = \Delta n = \frac{\langle n^2 \rangle + 2}{n_e + n_o} \frac{4}{3} \pi \frac{\rho}{M} N_A \Delta b S. \quad (5.5)$$

Значение сомножителя  $(\langle n \rangle^2 + 2)/(n_e + n_o)$  в формуле (5.5), рассчитанное для известных жидких кристаллов и исследованных ЖКЛ находится в пределах от 1,47 до 1,5 и мало зависит от природы жидкого кристалла. Тогда значение оптической анизотропии ЖКЛ определяется числом молекул в единице объема  $N = \rho N_A / M$ , анизотропией поляризуемости  $\Delta b$  и степенью ориентационного порядка  $S$ . Очевид-

но, что анизотропия поляризуемости комплексов  $\Delta b$  должна зависеть от их анизометрии, которая для палочкообразных молекул жидких кристаллов составляет 4–8, а для жидкокристаллических координационных соединений лантаноидов эта величина значительно меньше и варьирует от 1.4 до 3.5. Поэтому малое значение  $\Delta b$  и соответственно  $\Delta n$  может быть обусловлено достаточно низкой анизометрией комплексов. Возможно, что связи комплексообразователя с лигандами и противоионами вносят в поперечную составляющую поляризуемости комплекса  $b_2$  вклад значительно больший, чем в продольную составляющую  $b_1$ , что приводит к уменьшению  $\Delta b$  и  $\Delta n$  изученных ЖКЛ. Не исключено, что геометрическая симметрия формы комплексов может влиять на степень ориентационного порядка  $S$  в мезофазе и уменьшать оптическую анизотропию ЖКЛ.

Согласно анализу химической структуры комплексов (табл. 5.9) наибольшей оптической анизотропией обладают комплексы ЖКЛ-1, ЖКЛ-2, ЖКЛ-5, в состав которых входят противоионы, по размерам значительно уступающие лигандам, а также разнолигандные комплексы ЖКЛ-3, ЖКЛ-4, содержащие менее пяти лигандов. Существенно меньшая оптическая анизотропия характерна для разнолигандных комплексов ЖКЛ-9, ЖКЛ-10, в которые включены пять сравнимых по размерам лигандов.

Следовательно, наличие в исследованных комплексах пяти лигандов, примерно равных по величине и асимметрии формы, приводит к уменьшению анизометрии формы комплекса и, как следствие, к уменьшению его анизотропии поляризуемости  $\Delta b$  и соответственно оптической анизотропии мезофазы. Это может быть связано, например, с тем, что вследствие стерического отталкивания длинных алифатических цепочек, входящих в состав лигандов, комплекс становится менее вытянутым по сравнению с комплексами, содержащими разные по величине и анизометрии противоионы и лиганды.

Сравнительно малая оптическая анизотропия ЖКЛ позволяет предположить, что среди этого класса веществ могут быть комплексы с оптически изотропными мезофазами. Исследованию таких систем различного химического строения в последние годы уделяется значительное внимание. Так называемые «оптически изотропные жидкокристаллические фазы» обнаружены в веществах, образующих смектическую кубическую структуру [89], в мезогенах с бананоподобными молекулами, для которых в жидкокристаллическом состоянии реализуются хиральные структуры [90], а также в хиральных смектичес-



ких низко и высокомолекулярных соединениях [91]. По-видимому, ЖКЛ, исследованные в настоящей работе, нельзя отнести ни к одной из вышеупомянутой групп оптически изотропных мезогенов, поскольку ни кубическая, ни хиральные фазы в них не были обнаружены, и они не содержат в своем составе хиральных групп.

На основании полученных в работе экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы. Оптическая анизотропия исследованных металломезогенов на один-два порядка меньше анизотропии классических жидких кристаллов. Это может быть связано с малым значением анизотропии поляризуемости комплекса, обусловленной симметрией его формы. Если противоионы значительно отличаются геометрическими размерами от лигандов, то мезофаза металломезогенных комплексов характеризуется оптической анизотропией, в ряде случаев сравнимой с анизотропией некоторых термотропных каламитных жидких кристаллов. Когда геометрические размеры противоиона сопоставимы с размерами лиганда, в расплаве металломезогенных комплексов реализуется мезофаза с весьма малой оптической анизотропией. В разнолигандных комплексах увеличение количества лигандов приводит к уменьшению асимметрии формы комплекса и, как следствие, к уменьшению его оптической анизотропии.

### **5.11. Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия<sup>32</sup>**

В последние годы успешно развивается новое междисциплинарное научное направление – физико-химия металломезогенов, возникшее на стыке физики жидких кристаллов и координационной химии. В результате синтеза металломезогенов – координационных соединений переходных металлов с органическими лигандами – химия жидких кристаллов обогатилась разнообразием геометрических форм мезогенных молекул, а физика – новыми оптическими и магнитными свойствами мезофаз [92]. Жидкокристаллические комплексные соединения лантанов (лантанидомезогены) являются парамагнетиками и обладают аномально большой для жидких кристаллов анизотропией магнитной восприимчивости, которая может быть как положительной, так

---

<sup>32</sup> *Письма в ЖЭТФ*, 2014, Т. 99, № 3, С. 150-154

*Л.А. Добрун, А.С. Сахацкий, А.П. Ковшик, Е.И. Рюмцев, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов*

и отрицательной [93]. Кроме того, лантанидомезогены являются высокоэффективными люминесцентными средами. Они могут использоваться в качестве компонентов электронных устройств, излучающих свет, таких, как органические светодиоды, дисплеи, оптические усилители, лазеры, люминесцентные панели [94].

В настоящее время магнитные свойства лантанидомезогенов активно исследуются. Однако остаются практически неизученными их диэлектрические характеристики, определяющие возможность управления ориентацией жидких кристаллов электрическими полями. При этом необходимо знать величину и знак диэлектрической анизотропии жк, а также характер влияния релаксационных явлений на этот важный параметр при вариациях частоты электрического поля. Цель настоящей работы – исследование диэлектрических свойств термотропного нематического жидкокристаллического комплекса, комплексообразующим элементом которого является иттербий (рис. 5.23).

Соединение, обладающее нематической фазой в интервале температур 90–127°C, было синтезировано в КНИТУ [95]. Измерения диэлектрических проницаемостей проводились с использованием измерителя полного импеданса НЮКИ 3532 в диапазоне частот от 45 Гц до 5 МГц в нематической фазе и в изотропном состоянии. Измерительной ячейкой служил плоский титановый конденсатор емкостью 12 пкФ. Макроскопическая ориентация образца создавалась магнитным полем напряженностью 5000 Э.

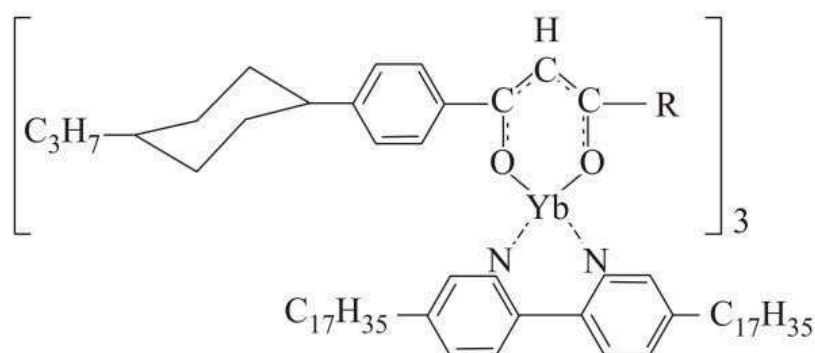


Рис. 5.23. Химическая формула жидкокристаллического комплекса на основе иттербия

Для измерения продольной ( $\epsilon_k$ ) и поперечной ( $\epsilon_{\perp}$ ) компонент диэлектрических проницаемостей жидких кристаллов, определяющих величину и знак их диэлектрической анизотропии  $\Delta\epsilon = \epsilon_k - \epsilon_{\perp}$ , ось преимущественной ориентации молекул жидкокристаллического образца

(директор  $n$ ) ориентируют магнитным полем параллельно или перпендикулярно электрическому полю соответственно. Ориентация ЖК в магнитном поле зависит от знака анизотропии магнитной восприимчивости вещества  $\Delta\chi = \chi_k - \chi_\perp$  (где  $\chi_k$  и  $\chi_\perp$  – продольная и поперечная компоненты магнитной восприимчивости). Если  $\Delta\chi > 0$ , то в ориентирующем образце магнитное поле направление наибольшей магнитной восприимчивости  $\chi_k$  и директор жидкого кристалла совпадают с направлением поля. При  $\Delta\chi < 0$  с направлением магнитного поля совпадает  $\chi_\perp$ , в то время как директор не имеет выделенного направления, а располагается случайным образом в плоскостях, перпендикулярных направлению магнитного поля.

Рентгеноструктурные исследования лантанидомезогенов, у которых  $\Delta\chi > 0$ , показали, что директор может отклоняться от направления ориентирующего магнитного поля на несколько градусов [96]. Поскольку отсутствуют экспериментальные данные по величине и знаку  $\Delta\chi$  исследуемого лантанидомезогена, нами были выполнены измерения диэлектрической проницаемости образца  $\varepsilon$  в зависимости от угла  $\phi$  между направлениями ориентирующего магнитного и измерительного электрического полей. Из рис. 5.24 видно, что диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  достигает наибольшего значения, когда угол между электрическим и магнитным полями составляет  $15^\circ$ .

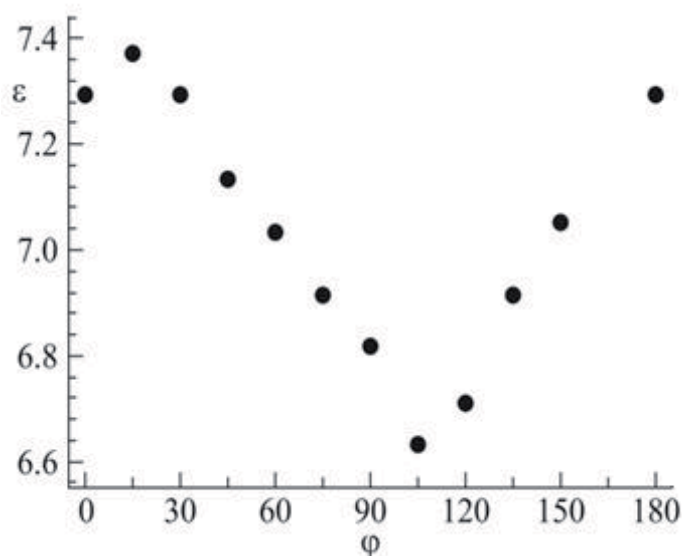


Рис. 5.24. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  исследованного образца от угла  $\phi$  между измерительным электрическим и ориентирующим магнитным полями

Компонента диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  измерялась при этом угле, а компонента  $\epsilon_2$  – при угле, отличающемся от первого положения на  $90^\circ$ . Неопределенность в знаке анизотропии магнитной восприимчивости не позволяет однозначно отнести измеряемые значения  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  к продольной ( $\epsilon_k$ ) или нормальной ( $\epsilon_\perp$ ) составляющим диэлектрической проницаемости образца. Можно лишь утверждать, что при  $\Delta\chi > 0$  компонента  $\epsilon_1$  соответствует  $\epsilon_k$ , а  $\epsilon_2$  будет определять величину  $\epsilon_\perp$ . При  $\Delta\chi < 0$  ориентирующее действие магнитного поля может обеспечить экспериментальное определение только нормальной составляющей диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\perp$ , что соответствует значению  $\epsilon_1$ . Как отмечалось выше, магнитное поле не может создать выделенного направления директора жидкого кристалла, что не позволяет экспериментально определить значение  $\epsilon_k$  образца. Очевидно, что при  $\Delta\chi < 0$  для измерения  $\epsilon_k$  требуется создание однородной ориентации жидкого кристалла на поверхностях электродов измерительной ячейки с использованием специальных ориентантов.

Исследование частотных зависимостей  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_{is}$  показало наличие радиочастотной дисперсии диэлектрических проницаемостей во всем температурном интервале мезофазы и в изотропном состоянии. В качестве иллюстрации на рис. 5.25 представлены зависимости от частоты  $f$  электрического поля  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  при температуре  $120^\circ\text{C}$  и  $\epsilon_{is}$  при температуре  $130^\circ\text{C}$ .

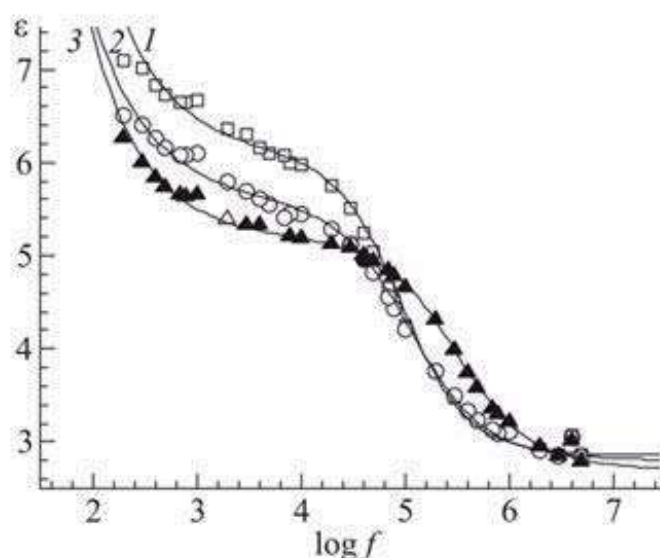


Рис. 5.25. Зависимости от частоты  $f$  электрического поля компонент диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  (1) и  $\epsilon_2$  (2) при температуре  $120^\circ\text{C}$  и  $\epsilon_{is}$  (3) при температуре  $130^\circ\text{C}$

Для исследованного образца характерно резкое возрастание эффективных значений  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  и  $\varepsilon_{is}$ , измеренных на частотах ниже 10 кГц. Оно связано с вкладом в измеряемые диэлектрические проницаемости сквозной проводимости. Дисперсия диэлектрических проницаемостей проявляется при частотах  $f > 10$  кГц. При этом релаксационные частоты  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  оказались достаточно близкими. Последний факт представляется необычным, поскольку для классических термотропных жидких кристаллов частоты релаксации  $\varepsilon_k$  и  $\varepsilon_{\perp}$  отличаются на 1–2 порядка. Последнее связано с различной заторможенностью вращения полярных палочкообразных молекул мезоморфной жидкости вокруг поперечной и продольной осей.

Полученные частотные зависимости диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  и  $\varepsilon_{is}$  могут быть описаны уравнением Коул-Коула с учетом вклада сквозной проводимости образца:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i \cdot 2\pi f \tau)^{\alpha-1}} + i \frac{B}{fN}, \quad (5.6)$$

где  $\varepsilon_0$  – квазистатическое значение диэлектрической проницаемости;  $\varepsilon_{\infty}$  – значение высокочастотной диэлектрической проницаемости;  $\tau$  – среднее время диэлектрической релаксации;  $\alpha$  – параметр, характеризующий распределение по временам релаксации;  $B$  и  $N \leq 1$  – численные коэффициенты. Значения параметров  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_{\infty}$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$ ,  $B$ ,  $N$  подбирались так, чтобы действительная часть выражения (5.6) наилучшим образом соответствовала экспериментальным точкам.

На рис. 5.25 сплошными линиями представлены теоретические кривые для  $\varepsilon_1(1)$ ,  $\varepsilon_2(2)$  и  $\varepsilon_{is}(3)$ , построенные с использованием следующих параметров  $\varepsilon_{01} = 6.0$ ,  $\varepsilon_{\infty 1} = 2.85$ ,  $\tau_1 = 1.7 \cdot 10^{-6}$  с,  $\alpha_1 = 0.15$ ,  $N_1 = 100$ ,  $B_1 = 0.8$ ;  $\varepsilon_{02} = 5.6$ ,  $\varepsilon_{\infty 2} = 2.80$ ,  $\tau_2 = 1.4 \cdot 10^{-6}$  с,  $\alpha_2 = 0.2$ ,  $N_2 = 80$ ,  $B_2 = 0.8$ ;  $\varepsilon_{is} = 5.2$ ,  $\varepsilon_{\infty is} = 2.70$ ,  $\tau_{is} = 0.5 \cdot 10^{-6}$  с,  $\alpha_{is} = 0.2$ ,  $N_{is} = 110$ ,  $B_{is} = 0.85$ . Наличие распределения по временам релаксации ( $\alpha \neq 0$ ) может быть связано с образованием ассоциатов в исследованном лантанидомезогене.

Экспериментальные зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями в соответствии с соотношением Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT}. \quad (5.7)$$

Это указывает на активационную природу исследованных релаксационных процессов. Из наклона данных зависимостей были определены энергии активации диэлектрической релаксации в мезофазе и изотропном состоянии. Оказалось, что величины  $U_1$  и  $U_2$  в



пределах погрешности эксперимента и составляют  $117 \pm 4$  кДж/моль. Энергия активации в изотропной фазе оказалась значительно меньшей:  $U_{is} = 80 \pm 4$  кДж/моль. Необходимо отметить, что величина энергии активации  $U_k$  у низкомолекулярных термотропных нематических жидких кристаллов, жидкокристаллических дендримеров и жидкокристаллических полимеров обычно в полтора-два раза превышает значение  $U_{\perp}$  [97].

На рис. 5.26 приведены зависимости времен релаксации  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_{is}$  от обратной температуры.

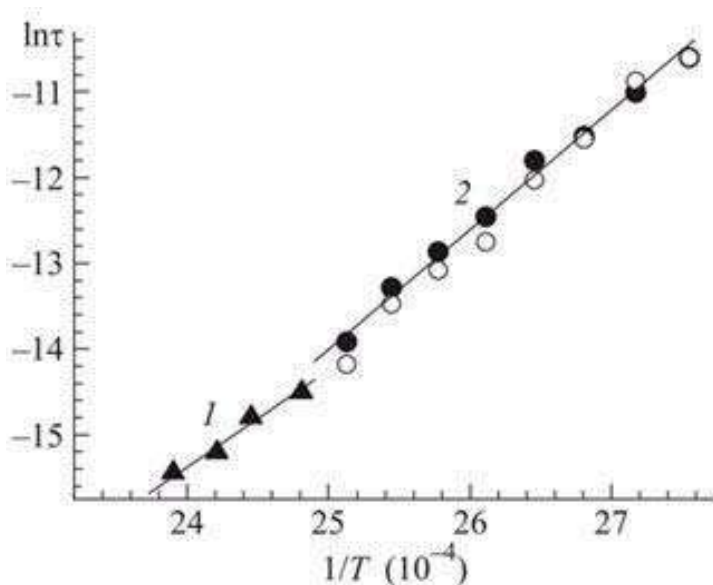


Рис. 5.26. Зависимости средних времен релаксации исследованного образца  $\tau_{is}$  (треугольники),  $\tau_1$  (черные кружки) и  $\tau_2$  (светлые кружки) от обратной температуры  $1/T$

Экспериментально обнаруженная радиочастотная дисперсия исследуемого компонента диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  позволяет утверждать, что исследованный парамагнитный комплекс является полярным веществом. Величина постоянного дипольного момента комплекса  $\mu = 6$  Д была оценена с использованием диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{is} = 5.2$  и показателя преломления изотропной фазы  $n_{is} = 1.51$  [93] по формуле Онзагера:

$$\frac{9(\epsilon_{is} - n^2)(2\epsilon_{is} + n^2)}{\epsilon_{is}(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N_A \rho \mu^2}{MkT}, \quad (5.8)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\rho$  – плотность жидкокристаллического комплекса,  $M$  – его молекулярная масса.

Таким образом, первые исследования диэлектрических свойств термотропного нематического жидкокристаллического комплекса редкоземельного элемента показали его весьма необычные свойства. Прежде всего, для правильного определения величины и знака его диэлектрической анизотропии необходимо учитывать несовпадение оси преимущественной ориентации жидкого кристалла с направлением внешнего магнитного поля, что является следствием парамагнитной природы жидкокристаллического образца. Экспериментально установлено, что в изученном комплексе дисперсии  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_{is}$  лежат в одной области частот. Это представляется весьма необычным явлением для жидких кристаллов, требующим дальнейшего исследования. Показано, что дисперсии  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  описываются уравнением Коул-Коула, в отличие от классических жидких кристаллов, для которых экспериментальные данные количественно соответствуют уравнению Дебая с отсутствием распределения по временам релаксации  $\tau_k$ . Одной из возможных причин появления спектра времен релаксации может служить образование ассоциатов различных размеров в расплавах исследованного лантанидомезогенного комплекса. Результаты настоящей работы наглядно демонстрируют необходимость дальнейших исследований диэлектрических и магнитных свойств этого нового класса жидких кристаллов с различным знаком анизотропии магнитной восприимчивости и диэлектрической проницаемости комплексов.

#### **5.12. Синтез и люминесцентные свойства гибридных систем на основе жидкокристаллических комплексов тербия(III) и европия(III)<sup>33</sup>**

Комплексы лантаноидов зарекомендовали себя в качестве эффективных люминесцентных материалов. Наличие в спектрах люминесценции соединений лантаноидов интенсивных и узких пиков (ширина линии испускания на полувысоте не более 10 нм) в видимой и ближней инфракрасной области делает их перспективными для применения в качестве компонентов светоизлучающих диодов (LED) [98], лазеров [99], усилителей оптического сигнала [100], а также во флуоресцентном иммуноанализе [101, 102]. Интенсивность излучения комплексов зависит от эффективности поглощения лиганда, передачи

<sup>33</sup> ЖОХ, 2015, Т. 85, № 12, С. 2077-2084

А.А. Князев, М.Е. Карякин, А.С. Крутин, Ю.Г. Галяметдинов

энергии от лиганда к иону (эффект антенны) и излучения самого иона лантаноида. Значительно повысить люминесценцию можно путем создания систем с добавлением комплексов других ионов лантаноидов – доноров энергии (так называемый эффект колюминесценции или сенсификации) [103, 104]. В настоящее время большое внимание уделяется биядерным комплексам лантаноидов [105]. Эффективность переноса энергии в таких системах, теоретически рассчитанная методами квантовой химии, описывается в работе [106]. Биядерные комплексы обладают повышенной эффективностью излучения по сравнению с одноподъядерными со схожим лигандным окружением. Это обусловлено меньшими потерями энергии на рассеивание и внутримолекулярным переносом энергии между ионами. Такие комплексы, могут включать только ионы лантаноидов, а также ионы лантаноида и переходного элемента (Cu, Zn, Ru, Re, Ir, Pt) [107–109].

Биядерные комплексы лантаноидов с разными ионами синтезируют с целью усиления люминесценции отдельных ионов. Например, ионы тербия получают энергию возбуждения с лигандов и передают ее на другой ион, ионы гадолиния, хотя сами и не участвуют в переносе энергии, но способствуют более эффективному ее переносу с лигандов через соединяющие атомы на соседний ион  $\text{Ln}^{3+}$ . Основным недостатком данного подхода является сложность синтеза таких гетероионных систем. Альтернативным методом получения систем с равномерным распределением компонентов, обеспечивающим сближение донора с акцептором, является внедрение третьего компонента (полимерной матрицы) [110, 111]. Однако добиться равномерного распределения компонентов в матрице полимера довольно трудно.

Нами предложен подход к созданию гибридных гетероионных систем на основе жидкокристаллических комплексов лантаноидов, мало различающаяся по размерам анизотропная структура которых определяет появление жидкокристаллических свойств одного типа. В мезофазе жидкого кристалла происходит надмолекулярная самоорганизация с образованием характерного для данного типа мезофазы упорядоченного расположения молекул. При охлаждении мезофазы до температур ниже комнатных (порядка  $-15^{\circ}\text{C}$ ) надмолекулярная организация комплексов в мезофазе сохраняется, что является замечательной особенностью исследуемых соединений. Анизотричная форма молекул данных соединений и наличие жидкокристаллических свойств позволяют получить пленки с более равномерным и упорядоченным распределением компонентов, в которых практически отсут-

ствуют кристаллические дефекты, и как следствие, происходит уменьшение концентрационного тушения [112, 113]. При этом отпадает необходимость использования полимерной матрицы и сложных методик синтеза с использованием спейсеров и появляется возможность управления поляризацией люминесценции в жидкокристаллической фазе. Получены ЖК аддукты трис-( $\beta$ -дикетонатов) La(III), Tb(III) и Eu(III) с 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридином (рис. 5.27). Состав и строение комплексов подтверждены данными элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК спектроскопии и люминесценции.

Как известно [111], чем ближе ионный радиус усиливающего иона (донора энергии) к ионному радиусу сенсibiliзируемого иона Eu(III), тем больше усиление люминесценции последнего. Поэтому в качестве донора энергии был выбран комплекс иона Tb(III), поскольку его ионный радиус наиболее близок к иону Eu(III) по сравнению с другими люминесцентными ионами лантаноидов. Энергетический зазор между резонансными уровнями  $^5D_4$  Tb(III) и  $^5D_1$  Eu(III) составляет  $1500\text{ см}^{-1}$ , что должно обеспечить хороший перенос энергии на ион европия и высокую эффективность люминесценции.

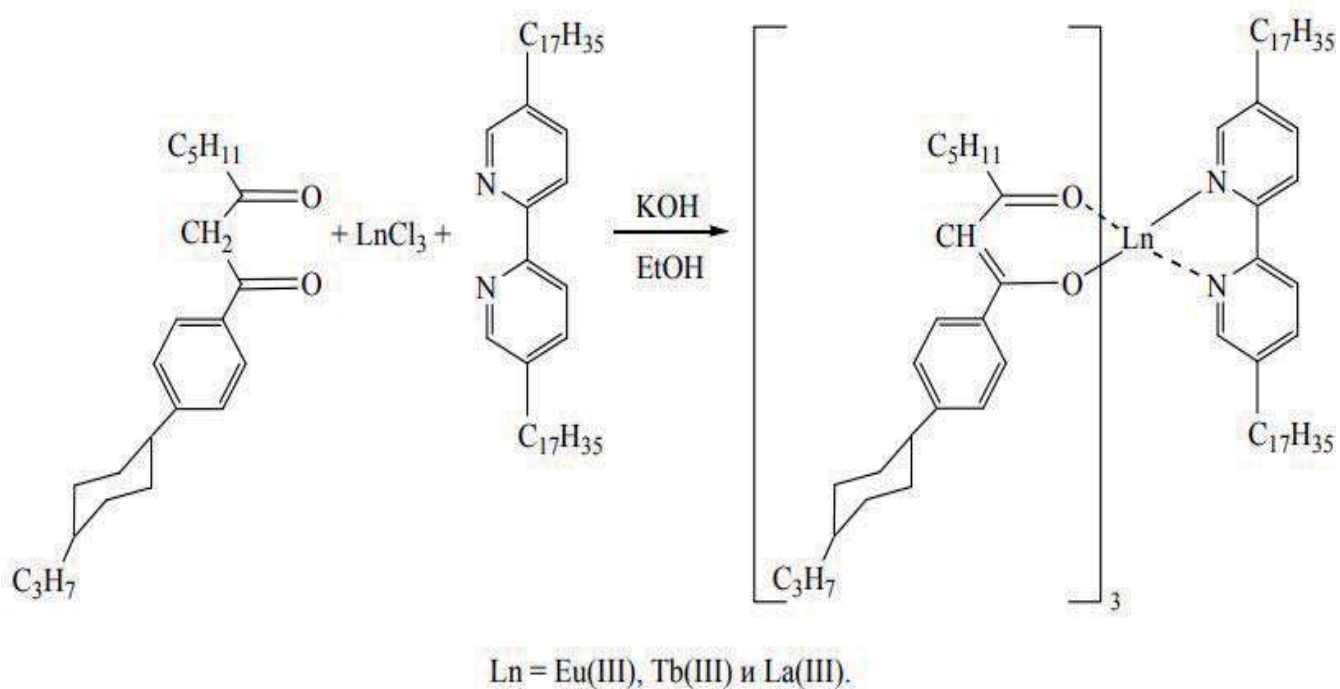


Рис. 5.27. Синтез жидкокристаллических аддуктов трис-( $\beta$ -дикетонатов) La(III), Tb(III) и Eu(III) с 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридином

Диаграмма Яблонского [114], которая схематически отображает предполагаемый механизм межмолекулярного переноса энергии в полученных гибридных средах изображена на рис 5.28.

Необходимым условием для осуществления эффективного переноса энергии с иона тербия на ион европия являлась хорошая взаимная смешиваемость компонентов. С этой целью были синтезированы комплексы Eu(III) и Tb(III) с одинаковыми лигандными оболочками, придающими жидкокристаллические свойства. Комплексы Eu(III) и Tb(III) являются полиморфными и проявляют смектический А и нематический мезоморфизм (рис. 5.29). На основе синтезированных комплексов европия и тербия были получены гибридные жидкокристаллические среды с различным массовым содержанием компонентов (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100%). При приготовлении растворов суммарная масса растворенного вещества оставалась неизменной.

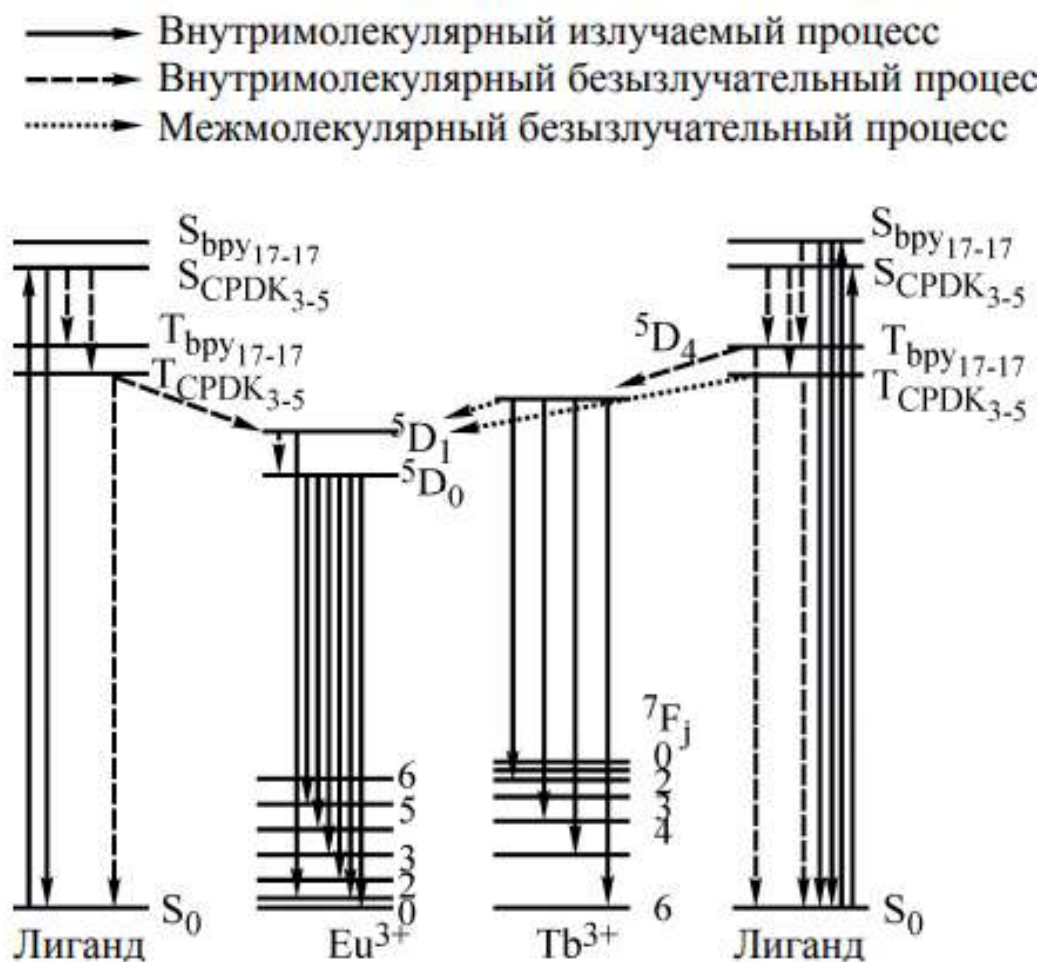


Рис. 5.28. Диаграмма переноса энергии в гибридных системах на основе комплексов Eu(III) и Tb(III)



Синтезированные комплексы и полученные на их основе гибридные системы при комнатной температуре находятся в аморфном состоянии, поэтому при нагревании методом поляризованной оптической микроскопии не удавалось установить переход в смектическую А мезофазу. Температуры фазовых переходов удалось определить только для переходов смектическая А мезофаза– нематическая фаза и нематическая фаза – изотропное состояние. Фазовые переходы были также исследованы методом ДСК.

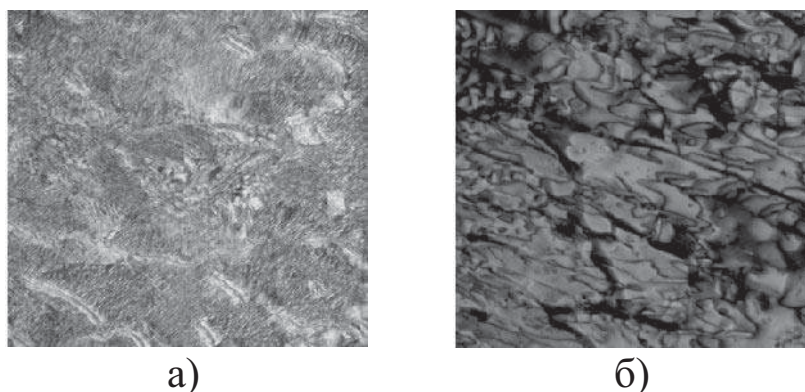


Рис. 5.29. Микрофотографии а) смектической А и б) нематической мезофаз смеси, содержащей 60% комплекса тербия и 40% комплекса европия

Фазовая диаграмма гибридных систем полученных на основе комплексов тербия(III) и европия(III), различающихся процентным соотношением компонентов, представлена на рис. 5.30.

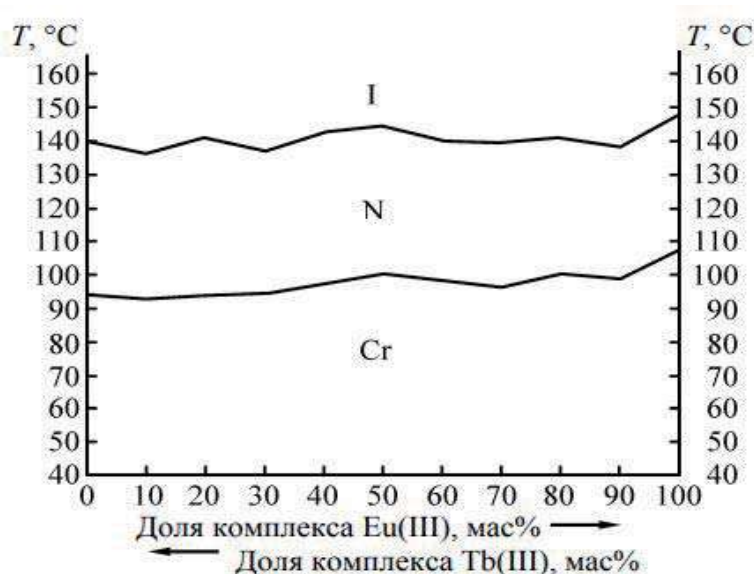


Рис. 5.30. Фазовая диаграмма гибридных систем на основе комплексов Tb(III) и Eu(III)

Системы являются аналогами изоморфных смесей, т. е., по-видимому, за счет изоструктурности анизотропных молекул и лучшей смешиваемости комплексов, проявляющих мезоморфизм смектического типа, происходит более равномерное распределение их в смектических слоях. Особенностью смесей являлось то, что при охлаждении до температуры 25°C они стекловались с сохранением упаковки молекул, полученной в мезофазе. Это подтверждалось сохранением текстуры смектической мезофазы А, наблюдаемой методом поляризационной оптической микроскопии при переходе в аморфное состояние.

С целью изучения люминесцентных свойств комплексов были приготовлены растворы в толуоле с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л и получены спектры возбуждения, представленные на рис. 5.31. Максимуму возбуждения для обоих комплексов соответствует длина волны возбуждения 400 нм. При облучении растворов ультрафиолетовым светом с длиной волны возбуждения 400 нм были получены спектры люминесценции комплексов Tb(III) и Eu(III) (рис. 5.32).

В спектре люминесценции раствора комплекса европия (рис. 5.32) присутствуют пики, соответствующие переходам между возбужденным резонансным  $^5D_0$  уровнем и различными подуровнями основного мультиплета  $^7F_j$  ( $j = 0-4$ ) иона Eu(III) [115, 116]. Наиболее интенсивный пик люминесценции с максимумом  $\lambda$  613 нм соответствует  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  переходу. В спектре люминесценции раствора комплекса тербия наблюдаются переходы с  $^5D_4$  уровня на подуровни основного мультиплета  $^7F_n$  ( $n=3-6$ ) [117], характерные для иона Tb(III). Максимум интенсивности люминесценции соответствует  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  переходу на длине волны 545 нм.

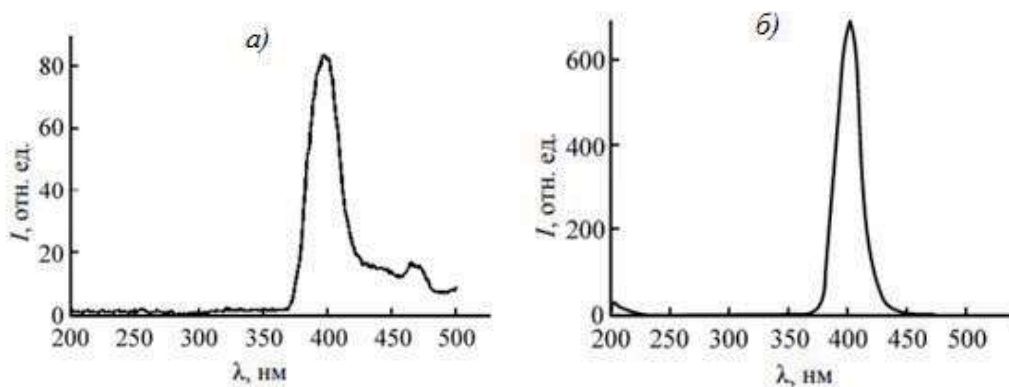


Рис. 5.31. Спектры возбуждения растворов комплексов Tb а) и Eu б) при длине волны излучения 545 и 613 нм соответственно

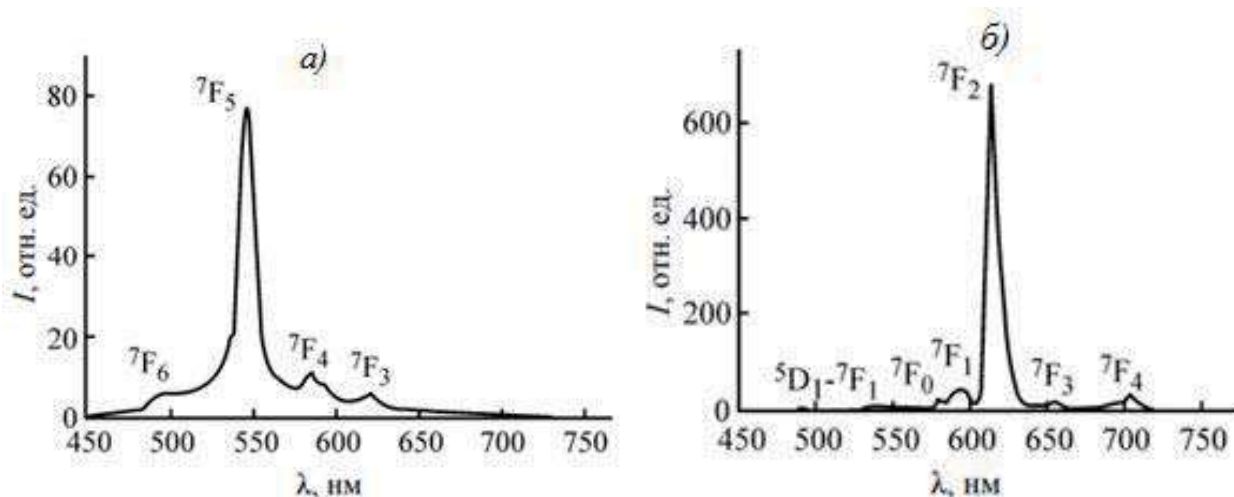


Рис. 5.32. Спектры люминесценции растворов комплексов Tb а) и Eu б) при длине волны возбуждения 400 нм

При сравнении спектров (рис. 5.31) обнаружено, что люминесценция раствора комплекса тербия в несколько раз слабее, чем у европия. Это связано с тем, что максимальное излучение у комплексов тербия и европия наблюдается, когда разница между триплетным уровнем лиганда и ближайшим резонансным уровнем иона составляет не менее  $2500 - 3500 \text{ см}^{-1}$  для иона европия и  $2500 - 4000 \text{ см}^{-1}$  для иона тербия. Для комплекса тербия разница между триплетным уровнем лиганда  $^5D_4$ -уровнем значительно меньше. В результате при резонансном переносе энергии с лиганда на центральный ион велик вклад обратного переноса энергии с иона на лиганд.

Для комплекса европия наблюдается иная картина. Перенос энергии в нем происходит не на излучающий уровень  $^5D_0$ , а на более высокий уровень  $^5D_1$ . В итоге с обратным переносом эффективно конкурирует процесс безызлучательной релаксации возбужденного иона европия. После такой релаксации резонанс между триплетным уровнем лиганда и центральным ионом оказывается нарушенным, и обратный перенос становится невозможным.

С целью изучения переноса энергии с комплекса тербия на комплекс европия были исследованы люминесцентные свойства растворов и пленок гибридных смесей. Зависимость интенсивности люминесценции растворов смесей от содержания комплекса европия при длине возбуждения 400 нм представлена на рис. 5.32. При увеличении концентрации комплекса Eu(III) и соответствующем уменьшении концентрации комплекса Tb(III) в растворе происходит линейное увеличение интенсивности люминесценции на длине волны излучения 613 нм.

Интенсивность люминесценции в пересчете на 1 ммоль комплекса европия (рис. 5.33) остается неизменной. Это объясняется тем, что в растворе с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л молекулы комплексов европия и тербия удалены друг от друга на значительные расстояния, и передачи энергии с комплекса Tb(III) на комплекс Eu(III) не происходит.

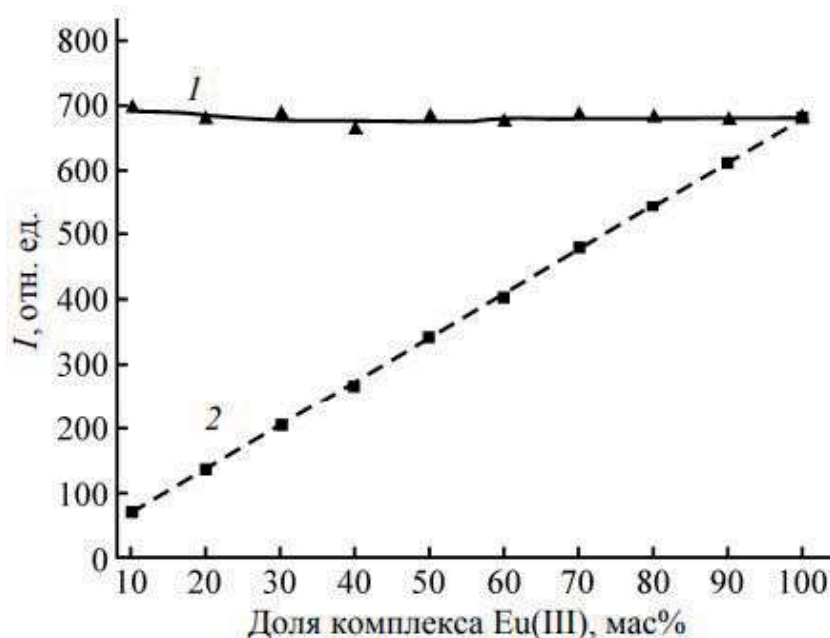


Рис. 5.33. Зависимость интенсивности люминесценции растворов смесей комплексов Eu(III) и Tb(III) на длине волны излучения 613 нм от процентного содержания комплекса Eu(III): 1 – при различной концентрации комплекса Eu(III), 2 – в пересчете на 1 моль комплекса европия

С целью создания условий для эффективного переноса энергии с комплекса Tb(III) на комплекс Eu(III) из растворов смесей методом напыления при вращении были получены пленки, в которых их молекулы находятся в непосредственной близости друг от друга. На рис. 5.34, 2 представлена зависимость интенсивности люминесценции гибридных пленок на длине волны излучения 613 нм от концентрации комплекса Eu(III) при длине волны возбуждения 310 нм.

В гибридных пленках комплексов Eu(III) и Tb(III) интенсивность люминесценции с увеличением концентрации иона Eu(III) возрастает нелинейно и выходит на максимум излучения при доле комплекса Eu(III) 40%. В спектрах люминесценции пленок в пересчете на 1 ммоль комплекса Eu(III) (рис. 5.34, 4) наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается в смеси с долей комплекса 10%.

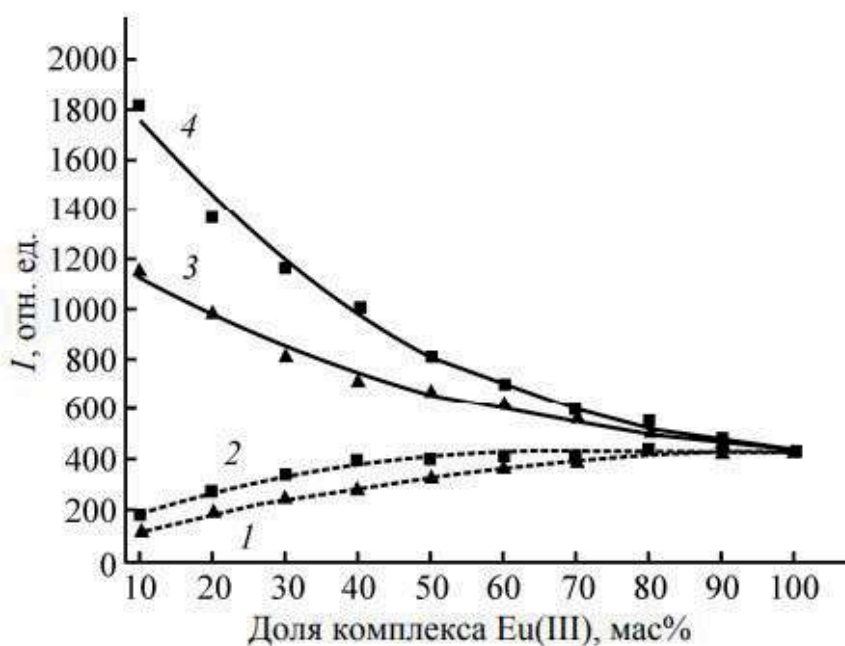


Рис. 5.34. Зависимость интенсивности люминесценции на длине волны излучения 613 нм гибридных пленок комплексов Eu(III) и La(III) (1) и комплексов Eu(III) и Tb(III) (2) от процентного содержания комплекса Eu(III) при различной концентрации комплекса европия и в пересчете на 1 моль комплекса европия (3 и 4 соответственно)

С целью доказать существование вклада в люминесценцию переноса энергии с комплекса тербия на комплекс европия были изучены смеси на основе комплексов La(III) и Eu(III). Ион La(III) отличается от ионов Tb(III) и Eu(III) отсутствием излучающих переходов по причине незаполненности 4f-орбитали электронами. В комплексе La(III) происходит безызлучательная рекомбинация энергии возбуждения, поэтому перенос энергии на комплекс европия невозможен. Следовательно, изменение интенсивности люминесценции пленок смесей на основе комплексов европия и лантана будет зависеть только от доли комплекса европия.

На рис. 5.34, 1 представлена зависимость интенсивности люминесценции гибридных пленок комплексов Eu(III) и La(III) от концентрации комплекса Eu(III). В отличие от гибридных пленок комплексов европия и тербия интенсивность люминесценции пленок комплексов Eu(III) и La(III) с увеличением концентрации иона Eu(III) возрастает нелинейно, не выходя на плато, по причине усиления концентрационного тушения и отсутствия переноса энергии с La(III) на Eu(III). Наибольшая интенсивность люминесценции смеси комплексов Eu(III)



и La(III) в пересчете на 1 ммоль комплекса Eu(III) (рис. 5.34, 3) наблюдалась для пленки с 10% комплекса Eu(III).

При сравнении интенсивности люминесценции гибридных пленок комплексов Eu(III) и Tb(III) (рис. 5.34, 4) и комплексов Eu(III) и La(III) (рис. 5.34, 3, в пересчете на 1 ммоль комплекса европия) видно, что интенсивность люминесценции гибридных пленок на основе комплексов Eu(III) и Tb(III) выше, чем аналогичных пленок с La(III). Отсюда, можно предположить, что энергия, поглощенная комплексом тербия, способна передаваться на ион Eu(III) путем межмолекулярного переноса. Преобладание роста эффективности переноса энергии над эффектом концентрационного тушения наблюдается в пленке с концентрацией Eu(III) 40%, поэтому дальнейшее увеличение концентрации комплекса европия (III) нецелесообразно.

### **5.13. Механизмы диэлектрической поляризации в термотропных жидкокристаллических комплексах на основе лантаноидов<sup>34</sup>**

В новом классе координационных парамагнитных жидкокристаллических соединений особый интерес представляют комплексы, обладающие нематической фазой. В настоящее время синтезирован ряд жидкокристаллических комплексов лантаноидов (лантанидомезогенов), образующих нематическую фазу в широком интервале температур. В их состав в качестве лигандов входят основания Льюиса и  $\beta$ -дикетоны [118]. Исследование магнитных свойств этих комплексов показало, что природа комплексообразователя и строение координационного узла существенно влияют на величину и знак анизотропии магнитной восприимчивости [119]. Другой важной характеристикой жидкого кристалла является диэлектрическая анизотропия мезофазы  $\Delta\epsilon = \epsilon_k - \epsilon_{\perp}$ , определяемая главными значениями диэлектрической проницаемости в направлениях, параллельном ( $\epsilon_k$ ) и перпендикулярном ( $\epsilon_{\perp}$ ) преимущественной ориентации молекул.

Первые работы по исследованию диэлектрических свойств лантанидомезогенов были выполнены недавно для комплекса на основе иттербия трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо]-[5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридин]иттербия ( $\text{Yb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$ ).

<sup>34</sup> *Физика твердого тела*, 2016, Т. 6, С. 1230-1235

Л.А. Добрун, А.П. Ковшик, Е.И. Рюмцев,  
А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов

В диапазоне частот  $100\text{--}5 \cdot 10^6$  Hz для исследованного нематического комплекса были получены частотные зависимости компонент тензора диэлектрической проницаемости, определены знак и величина диэлектрической анизотропии, времена релаксации, энергии активации и величина дипольного момента [120]. Определен знак анизотропии магнитной восприимчивости электрооптическим методом. До сих пор остается открытым вопрос о влиянии иона комплексообразователя на величину и знак диэлектрической анизотропии этого класса жидкокристаллических соединений. В связи с этим целью работы является изучение влияния иона комплексообразователя на диэлектрические свойства и молекулярные механизмы, ответственные за дисперсию главных значений диэлектрической проницаемости жидкокристаллического комплекса.

Объектом исследования в настоящей работе был выбран комплекс на основе тербия  $\text{Tb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$  — трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо]-[5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридин]тербия, содержащий лиганды, аналогичные присутствующим в исследованном ранее лантанидомезогене  $\text{Yb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$  [120]. Структурная формула изучаемого образца представлена на рис. 5.35. Исследуемое вещество в интервале температур  $100\text{--}160^\circ\text{C}$  образует нематическую жидкокристаллическую фазу.

Анизотропия магнитной восприимчивости мезогенного комплекса  $\Delta\chi = -12690 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  отрицательна и является одной из самых больших по абсолютному значению среди соединений с однотипным лигандным окружением и различными лантаноидами в качестве комплексообразователя [121].

Для измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в интервале частот электрического поля  $f = 350\text{--}5 \cdot 10^6$  Hz использовался измеритель полного импеданса НЮКИ-3532. Измерительной ячейкой служил плоский титановый конденсатор емкостью 12 pF с расстоянием между электродами 250  $\mu\text{m}$ . Измерения диэлектрических проницаемостей проводились в нематической и изотропной фазах в интервале температур  $90\text{--}175^\circ\text{C}$ . Температура образца в термостате поддерживалась с точностью  $0.1^\circ\text{C}$ . Для создания макроскопической ориентации образца ячейка помещалась между полюсами электромагнита. Для комплекса методом призмы [122] измерены показатели преломления обыкновенного  $n_o$  и необыкновенного  $n_e$  лучей.

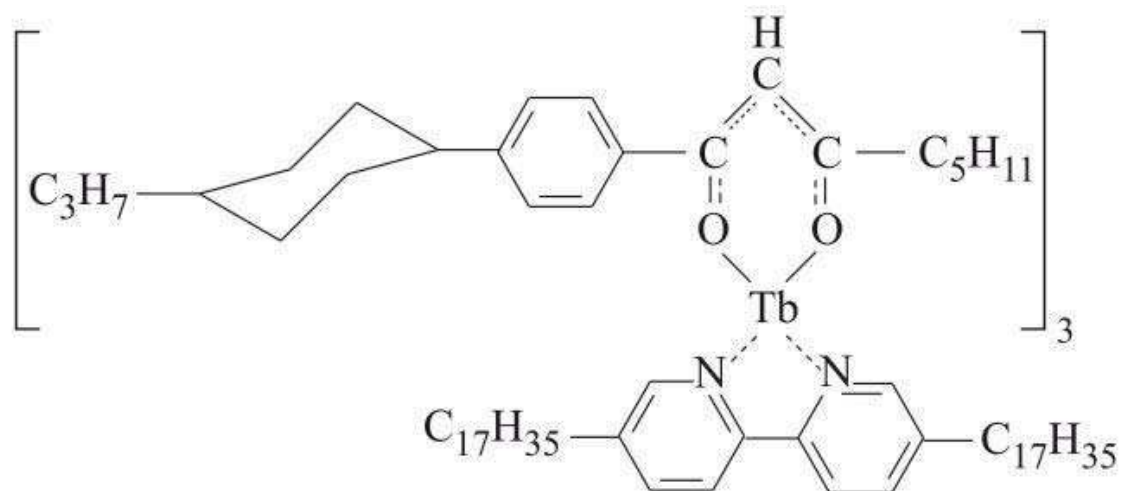


Рис. 5.35. Структурная формула  $\text{Tb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$

Перед экспериментальным определением компонент диэлектрической проницаемости были найдены величины необходимых для измерений электрического и магнитного полей, а также взаимные направления электрического и магнитного полей, при которых достигаются максимальное и минимальное значения диэлектрической проницаемости жидкокристаллического образца.

В отсутствие ориентирующего магнитного поля была получена зависимость диэлектрической проницаемости от величины приложенного электрического напряжения  $U$ . В диапазоне  $0.5\text{--}2.5\text{ V}$  величина  $\epsilon$  не зависела от  $U$ . В этом случае не проявляется ориентирующее влияние электрического поля на жидкий кристалл. Поэтому величина электрического напряжения во всех экспериментах не превышала  $1\text{ V}$ .

Для исследованного ранее  $\text{Yb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$  было обнаружено, что наибольшее и наименьшее значения диэлектрической проницаемости достигаются при угле  $10^\circ$  между направлениями ориентирующего магнитного поля и измерительного электрического поля [120]. В связи с этим в настоящей работе для  $\text{Tb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$  была получена зависимость  $\epsilon$  от угла между направлениями магнитного  $H$  и электрического  $E$  полей. Установлено, что  $\epsilon$  достигает максимума при  $E\parallel H$  и минимума при  $E\perp H$ . Поэтому измерения компонент диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{E\parallel H}$  и  $\epsilon_{E\perp H}$  проводились при  $E\parallel H$  и  $E\perp H$ .

Величина ориентирующего магнитного поля ( $5000\text{ Oe}$ ) была выбрана с использованием зависимостей компонент диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{E\parallel H}$  и  $\epsilon_{E\perp H}$  от  $H$  (рис. 5.36).

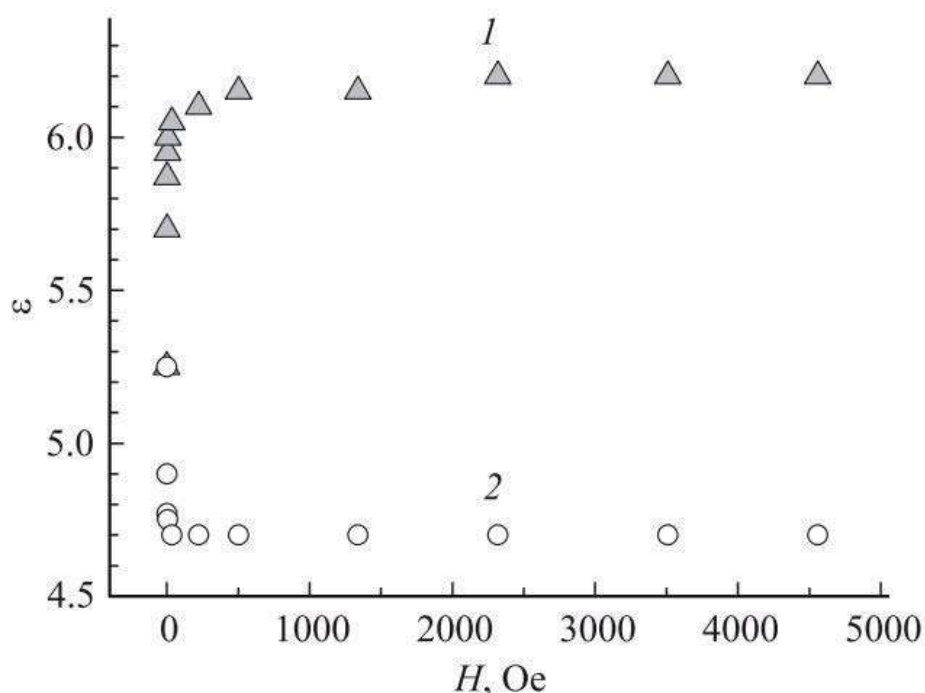


Рис. 5.36. Зависимости компонент диэлектрической проницаемости от величины ориентирующего магнитного поля  $H$ : 1 —  $\epsilon_{||H}$ , 2 —  $\epsilon_{\perp H}$

Хорошо известно, что в магнитном поле направление преимущественной ориентации молекул жидких кристаллов с положительной анизотропией магнитной восприимчивости  $1\chi > 0$  совпадает с направлением силовых линий магнитного поля. На рис. 5.37, а, б схематически представлено расположение молекул жк, ориентированных магнитным полем в измерительной ячейке. При этом очевидно, что, если  $E \parallel H$ , в эксперименте измеряется параллельная составляющая диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{||}$ . Перпендикулярная составляющая  $\epsilon_{\perp}$  измеряется при  $E \perp H$ .

Как было отмечено выше,  $Tb(DDK_{3-5})_3Vру_{17-17}$  обладает отрицательной анизотропией магнитной восприимчивости. Поэтому длинные оси молекул должны ориентироваться перпендикулярно магнитному полю (рис. 5.37, с, d). Однако следует отметить, что магнитное поле не может обеспечить одинаковое направление длинных молекулярных осей. Из рис. 5.37, следует, что при  $E \parallel H$  электрическое поле направлено перпендикулярно длинным осям молекул. Тогда представляется очевидным, что компонента  $\epsilon_{||H}$  является поперечной составляющей диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\perp}$ . При  $E \perp H$  (рис. 5.37, d) измеряемая компонента  $\epsilon_{E \perp H}$  состоит из вкладов  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_k$  с неизвестным процентным соотношением, зависящим от ориентации молекул на поверхности электродов. Диэлектрические проницаемости комплекса

$\text{Tb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-17}$   $\epsilon_{E\parallel H} \equiv \epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{E\perp H}$  измерялись в диапазоне частот электрического поля  $350-5 \cdot 10^6$  Hz. Во всем температурном интервале существования мезофазы и в изотропно-жидком состоянии была обнаружена дисперсия диэлектрических проницаемостей. На рис. 5.38 представлены зависимости от  $\lg f$  компонент диэлектрической проницаемости в мезофазе  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{E\perp H}$  при температуре  $130^{\circ}\text{C}$ , а также диэлектрической проницаемости в изотропном состоянии  $\epsilon_{is}$  при температуре  $160^{\circ}\text{C}$ . Из приведенных данных видно, что разность  $\epsilon_{E\perp H} - \epsilon_{\perp}$  в диапазоне частот  $350-1 \cdot 10^3$  Hz имеет отрицательное значение и в области наиболее высоких частот изменяет знак на положительный (вставка на рис. 5.38). Резкое возрастание всех компонент  $\epsilon_{\perp}$ ,  $\epsilon_{E\perp H}$  и  $\epsilon_{is}$  на частотах ниже  $5 \cdot 10^3$  Hz связано с вкладом сквозной проводимости в эффективное значение диэлектрических проницаемостей.

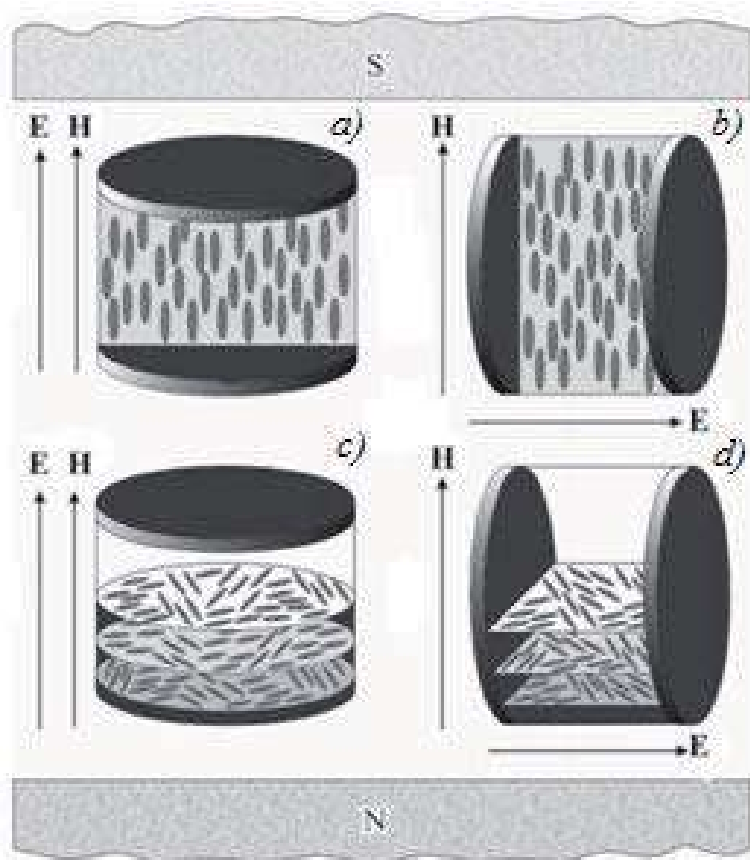


Рис. 5.37. Ориентация молекул нематических жидких кристаллов в измерительной ячейке относительно направления измерительного электрического поля  $E$  под действием магнитного поля  $H$ :

- a), b) — жидкий кристалл с положительной магнитной анизотропией,  
 c), d) — жидкий кристалл с отрицательной магнитной анизотропией



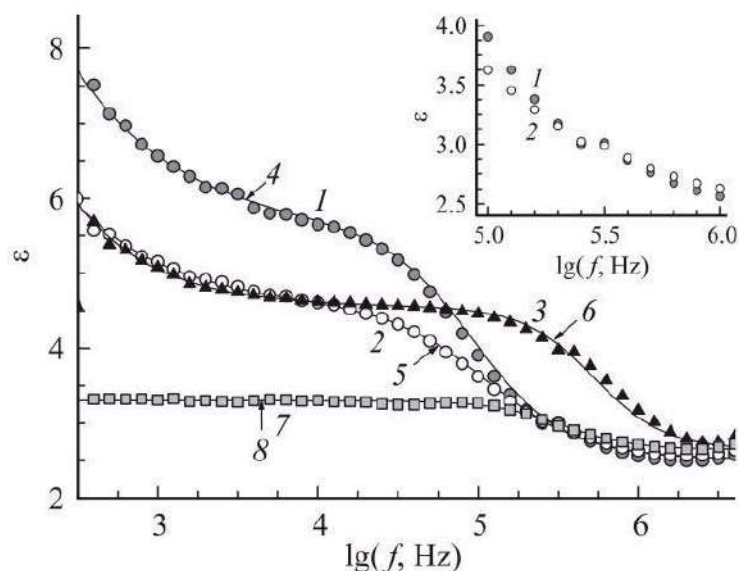


Рис. 5.38. Зависимости компонент диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля. Экспериментальные точки: 1 —  $\varepsilon_{E||H}$ , 2 —  $\varepsilon_{E\perp H}$ , 3 —  $\varepsilon_{is}$ , теоретические зависимости, рассчитанные с использованием уравнения Коул–Коула: 4 —  $\varepsilon_{E||H}$ , 5 —  $\varepsilon_{E\perp H}$ , 6 —  $\varepsilon_{is}$ ; 7 —  $\varepsilon_{||}$ ; 8 — расчет  $\varepsilon_{||}$  с использованием соотношения (2)

Приведенные на рис. 5.38 экспериментальные частотные зависимости  $\varepsilon_{\perp}$ ,  $\varepsilon_{E\perp H}$  и  $\varepsilon_{is}$  могут быть аппроксимированы уравнением Коул–Коула с учетом вклада сквозной проводимости образца:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i2\pi f\tau)^{1-\alpha}} + \frac{B}{f^N}, \quad (5.9)$$

где  $\varepsilon_0$  — квазистатическое значение диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon_{\infty}$  — высокочастотное значение диэлектрической проницаемости,  $\tau$  — среднее время диэлектрической релаксации,  $\alpha$  — параметр, характеризующий распределение по временам релаксации,  $B$  и  $N \leq 1$  — численные коэффициенты. Наилучшее совпадение теоретических кривых (сплошные линии 4–6, представленные на рис. 5.38) с экспериментальными точками для компонент диэлектрической проницаемости было получено при следующих наборах параметров: для  $\varepsilon_{\perp}$  —  $\varepsilon_0 = 5.6$ ,  $\varepsilon_{\infty} = 2.5$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\tau = 1.7 \cdot 10^{-6}$  s,  $B = 100$ ,  $N = 0.67$ ; для  $\varepsilon_{E\perp H}$  —  $\varepsilon_0 = 4.6$ ,  $\varepsilon_{\infty} = 2.5$ ,  $\alpha = 0.15$ ,  $\tau = 1.4 \cdot 10^{-6}$  s,  $B = 100$ ,  $N = 0.75$ ; для  $\varepsilon_{is}$  —  $\varepsilon_0 = 4.55$ ,  $\varepsilon_{\infty} = 2.65$ ,  $\alpha = 0.01$ ,  $\tau = 1.4 \cdot 10^{-6}$  s,  $B = 100$ ,  $N = 0.75$ . Перечисленные выше параметры определены также для других температур в нематической и изотропной фазах.

Перечисленные выше параметры определены также для других температур в нематической и изотропной фазах. Зависимости квазистатических значений  $\epsilon_{0\perp} = \epsilon_{0(E\parallel H)}$ ,  $\epsilon_{0(E\perp H)}$  и  $\epsilon_{0is}$  от температуры представлены на рис. 5.39. Величину  $\epsilon_{\parallel}$  можно оценить, используя теорию диэлектрической поляризации жк Майера–Мейера и экспериментальные данные, согласно которым среднее значение диэлектрической проницаемости в мезофазе  $\langle \epsilon \rangle = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$  равно  $\epsilon_{is}$  или отличается всего на несколько процентов при температуре перехода из изотропной фазы в мезоморфное состояние. Экстраполяция температурной зависимости  $\epsilon_{is}$  в область существования мезофазы позволяет получить зависимость  $\langle \epsilon \rangle$  от температуры (рис. 5.39) и рассчитать  $\epsilon_{0\parallel}$  при различных температурах. Определенные таким способом значения  $\epsilon_{0\parallel}$  также представлены на рис. 5.39. Найденная таким образом температурная зависимость  $\epsilon_{0\parallel}$  позволила определить величину диэлектрической анизотропии комплекса  $Tb(DDK_{3-5})_3Vру_{17-17}$   $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ . Диэлектрическая анизотропия для  $Tb(DDK_{3-5})_3Vру_{17-17}$  отрицательна, так же как и для комплекса  $Yb(DDK_{3-5})_3Vру_{17-17}$ , ранее исследованного в работе [121]. Зависимости  $|1\epsilon|$  от относительной температуры  $\Delta T$  ( $\Delta T = T - T_0$ , где  $T_0$  — температура фазового перехода жидкий кристалл–изотропная жидкость) для  $Tb(DDK_{3-5})_3Vру_{17-17}$  и  $Yb(DDK_{3-5})_3Vру_{17-17}$  представлены на рис. 5.40. Легко видеть, что диэлектрические анизотропии жидкокристаллических комплексов близки по абсолютной величине.

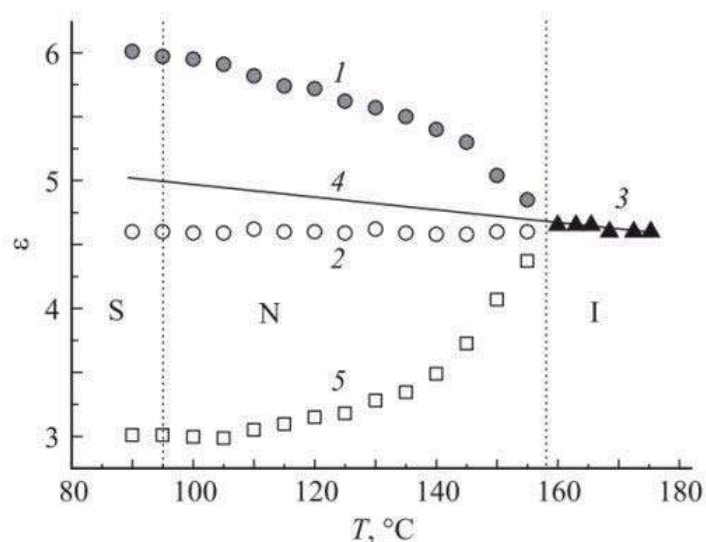


Рис. 5.39. Зависимости диэлектрических проницаемостей от температуры. 1 —  $\epsilon_{0\perp}$ , 2 —  $\epsilon_{0(E\perp H)}$ , 3 —  $\epsilon_{0is}$ , 4 —  $h\epsilon_i$ , 5 —  $\epsilon_{0\parallel}$

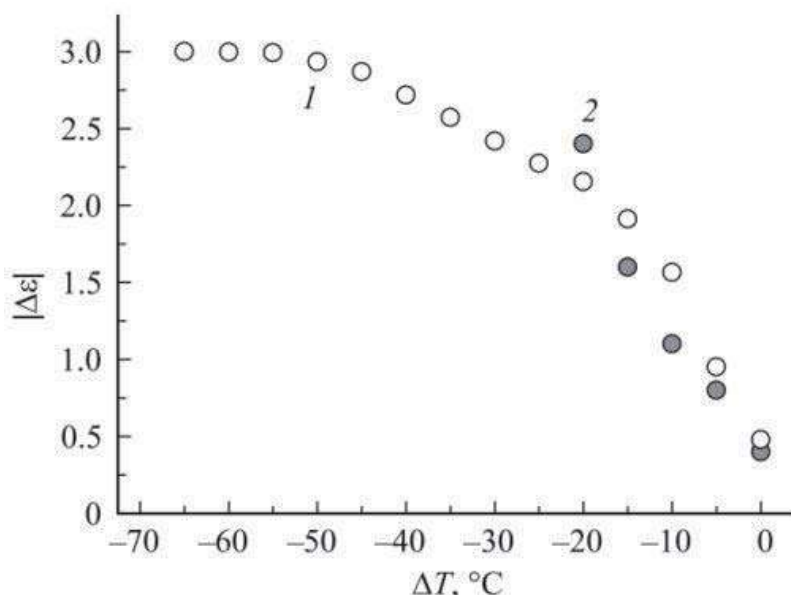


Рис. 5.40. Зависимости от  $\Delta T$  абсолютной величины анизотропии диэлектрической проницаемости  $|\Delta\epsilon|$ . 1 —  $\text{Tb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$ , 2 —  $\text{Yb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$

С использованием экспериментальных данных, представленных на рис. 5.38 и 5.39, можно получить зависимость  $\epsilon_{\perp}$  от частоты электрического поля. Для этого с использованием квазистатических значений  $\epsilon_{0\parallel}$ ,  $\epsilon_{0\perp}$  и  $\epsilon_{0(E\parallel H)}$  из соотношения

$$\epsilon_{E\perp H} = w\epsilon_{\perp} + (1 - w)\epsilon_k. \quad (5.10)$$

Были рассчитаны вклады перпендикулярной  $w$  и параллельной  $(1 - w)$  компонент диэлектрической проницаемости в экспериментально измеряемую величину  $\epsilon_{E\perp H}$ . Полученные величины  $w = 0.56$  и  $(1 - w) = 0.44$  позволили определить значения  $\epsilon_k$  при разных частотах электрического поля. Результаты расчетов приведены на рис. 5.38 (квадратные точки 7). Частотная зависимость  $\epsilon_k$  в отличие от  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{E\perp H}$  описывается уравнением Дебая (сплошная линия 8) со временем релаксации  $\tau_k = 0.48 \cdot 10^{-6}$  с. Из частотных зависимостей компонент диэлектрической проницаемости следует, что дисперсии  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_k$  реализуются в одной области частот  $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$  Hz. Наиболее высокочастотные значения  $\epsilon = 2.496$  и  $\epsilon_k = 2.664$  при  $f = 5 \cdot 10^6$  Hz практически совпадают с величинами квадратов главных показателей преломления для необыкновенного ( $n_e^2 = 2.522$ ) и обыкновенного ( $n_o^2 = 2.256$ ) лучей соответственно. Это означает полное исключение дипольной части из диэлектрической поляризации комплекса. При этом для  $\epsilon_k$  не было обнаружено низкочастотной области дисперсии, характерной для низкомолекулярных и полимерных термотропных жк [123].

Аналогичные зависимости компонент диэлектрической проницаемости были получены при исследовании диэлектрических свойств комплекса  $\text{Yb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$  [120]. Для понимания наблюдаемого явления полезно воспользоваться теорией диэлектрической анизотропии жидких кристаллов. Согласно последней, выражения для главных диэлектрических восприимчивостей в направлениях, параллельном и перпендикулярном директору жк ( $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$  соответственно), имеют вид:

$$\sigma_{\parallel} \equiv \frac{\varepsilon_{\parallel} - 1}{4\pi} = (\sigma_{\parallel})_{\text{def}} + (\sigma_{\parallel})_{\text{or}\parallel} + (\sigma_{\parallel})_{\text{or}\perp}, \quad (5.11)$$

$$\sigma_{\perp} \equiv \frac{\varepsilon_{\perp} - 1}{4\pi} = (\sigma_{\perp})_{\text{def}} + (\sigma_{\perp})_{\text{or}\parallel} + (\sigma_{\perp})_{\text{or}\perp}, \quad (5.12)$$

$$(\sigma_{\parallel})_{\text{def}} = NhF\left(\alpha + \frac{2}{3}\Delta\alpha S\right), \quad (5.13)$$

$$(\sigma_{\perp})_{\text{def}} = NhF\left(\alpha - \frac{1}{3}\Delta\alpha S\right), \quad (5.14)$$

$$(\sigma_{\parallel})_{\text{or}\parallel} = NhF^2 \frac{\mu^2 \cos^2 \beta}{3kT} (1 + 2S)(1 + x_1), \quad (5.15)$$

$$(\sigma_{\parallel})_{\text{or}\perp} = NhF^2 \frac{\mu^2 \sin^2 \beta}{3kT} (1 - S)(1 + x_2), \quad (5.16)$$

$$(\sigma_{\perp})_{\text{or}\parallel} = NhF^2 \frac{\mu^2 \cos^2 \beta}{3kT} (1 - S), \quad (5.17)$$

$$(\sigma_{\perp})_{\text{or}\perp} = NhF^2 \frac{\mu^2 \sin^2 \beta}{6kT} (S + 2)(1 + x_2), \quad (5.18)$$

где  $\alpha$  — деформационная поляризуемость молекулы,  $\Delta\alpha$  — анизотропия поляризуемости,  $\mu$  — молекулярный дипольный момент,  $\beta$  — угол между дипольным моментом и осью наибольшей поляризуемости молекулы,  $S$  — степень ориентационного порядка,  $N$  — число молекул в единице объема,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $h, F$  — параметры внутреннего поля по Онзагеру,  $x_1$  и  $x_2$  — параметры, характеризующие ограниченность вращения молекул в жк.

Уравнения (5.11 и 5.12) включают в качестве слагаемых вклады деформационной поляризуемости молекул  $(\sigma_{\parallel})_{\text{def}}$  (5.13) и  $(\sigma_{\perp})_{\text{def}}$  (5.14),

а также вклады, связанные с вращением полярных молекул вокруг поперечной  $(\sigma_{\parallel})_{\text{orl}}$  (5.15) и продольной осей  $(\sigma_{\parallel})_{\text{or}\perp}$  (5.16) и  $(\sigma_{\perp})_{\text{or}\perp}$  (5.18). Кроме того, в  $\sigma_{\perp}$  вносит вклад  $(\sigma_{\perp})_{\text{orl}}$  (5.17), связанный с движением длинных молекулярных осей по поверхности конуса, в пределах угла, задаваемого величиной степени ориентационного порядка жк S.

Следует отметить, что вращение молекул вокруг короткой поперечной оси требует преодоления потенциального барьера, ответственного за дальний порядок в жидкокристаллической фазе, тогда как вращение молекул вокруг продольных молекулярных осей и по конусу является менее заторможенным. Поэтому части дипольной поляризации  $(\sigma_{\parallel})_{\text{or}\perp}$ ,  $(\sigma_{\perp})_{\text{or}\perp}$ ,  $(\sigma_{\perp})_{\text{orl}}$  должны исключаться из диэлектрических восприимчивостей при значительно более высоких частотах, чем дипольная часть  $(\sigma_{\parallel})_{\text{orl}}$ . Следовательно, можно утверждать, что экспериментально обнаруженное совпадение областей дисперсии диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  (рис. 5.38) указывает на то, что наблюдаемые дисперсии  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  обусловлены исключением из диэлектрической поляризации дипольных частей, связанных с вращением молекул вокруг продольных осей и их вращением по поверхности конуса. В то же время, как отмечалось выше, в исследованной области частот не проявился наиболее низкочастотный механизм дипольной поляризации жидких кристаллов, связанный с вращением молекул вокруг коротких молекулярных осей [124] и вносящий вклад в  $\epsilon_{\parallel}$ . Возможно, этот механизм диэлектрической поляризации комплекса реализуется на частотах ниже 350 Hz. Кроме того, вращение молекул вокруг коротких осей может не вносить вклад в  $\epsilon_{\perp}$  при отсутствии продольной составляющей молекулярного дипольного момента.

Энергии активации, полученные путем построения зависимости времен релаксации  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  от обратной температуры (рис. 5.41), оказались близкими по величине:  $U_{\parallel} = U_{\perp}$  (80 kJ/mol). Энергия активации в изотропной фазе  $U_{\text{is}} = 105$  kJ/mol.

Значение диэлектрической проницаемости в изотропной фазе  $\epsilon_{\text{is}}$  было использовано для оценки величины дипольного момента  $\text{Tb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$  по формуле Онзагера:

$$\frac{9(\epsilon_{\text{is}} - n_{\text{is}}^2)(2\epsilon_{\text{is}} + n_{\text{is}}^2)}{\epsilon_{\text{is}}(n_{\text{is}}^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N_A \rho \mu^2}{MkT}, \quad (5.19)$$

где  $n_{\text{is}} = 1.522$  – показатель преломления изотропной фазы,  $N_A$  – число Авогадро,  $M = 1814$  – молекулярная масса,  $\rho \approx 1$  g/cm<sup>3</sup> – плотность



комплекса,  $\epsilon_{is} = 4.7$  – диэлектрическая проницаемость. Величина постоянного дипольного момента комплекса оказалась равной  $\mu = 6.7$  D.

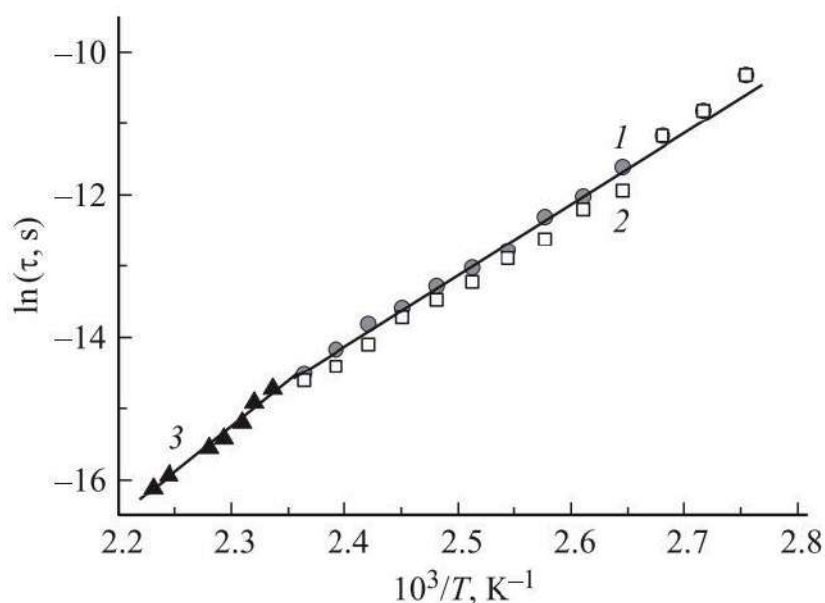


Рис. 5.41. Зависимости времен релаксации от температуры 1 —  $\tau_{\perp}$ , 2 —  $\tau_{\parallel}$ , 3 —  $\tau_{is}$

Таким образом, первые исследования диэлектрических свойств термотропных парамагнитных нематических жидкокристаллических комплексов  $\text{Yb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$  и  $\text{Tb}(\text{DDK}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$  показали их весьма необычные свойства. Прежде всего для определения величины и знака диэлектрической анизотропии лантанидомезогенов необходимо учитывать возможное несовпадение оси преимущественной ориентации молекул жидкого кристалла с направлением ориентирующего магнитного поля, что является следствием парамагнитной природы жидкокристаллического образца.

На примере исследованных металломезогенов показано, что вариация комплексообразователя практически не влияет на величину и знак диэлектрической анизотропии.

Экспериментально установлено, что в изученном комплексе времена релаксации  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  и соответствующие энергии активации практически совпадают в связи с тем, что в исследованном диапазоне частот основными механизмами поляризации комплекса в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси преимущественной ориентации молекул, являются вращения молекул вокруг их продольных осей и движение длинных молекулярных осей по поверхности конуса в пределах угла, задаваемого величиной степени ориентационного порядка жидкого кристалла  $S$ .

В заключение следует отметить, что в представленной работе молекула лантанидомезогена  $Tb(DDK_{3-5})_3Vру_{17-17}$  рассматривается как жесткая частица. Однако учитывая сложное строение комплекса и его достаточно высокий молекулярный вес, можно предположить возможное проявление внутримолекулярной подвижности комплекса под действием приложенного электрического поля, что хорошо известно для жидкокристаллических полимеров и дендримеров [123]. Последнее обстоятельство может повлиять на интерпретацию механизмов диэлектрической поляризации лантанидомезогенов.

Результаты работы наглядно демонстрируют необходимость дальнейших исследований диэлектрических и магнитных свойств этого нового класса жидких кристаллов с различными знаками анизотропии магнитной восприимчивости и диэлектрической проницаемости.

#### **5.14. Сдвиг температуры перехода нематик – изотропная фаза в тонком слое металломезогенного комплекса<sup>35</sup>**

Последние годы отмечены заметным прогрессом в синтезе и исследовании свойств жидкокристаллических комплексов лантаноидов благодаря успехам физики жидких кристаллов, координационной и органической химии [125, 126]. Молекулярная структура комплексов существенно сложнее структуры классических жидких кристаллов. Эта особенность, а также наличие атомов металлов в составе комплексов обуславливают своеобразие их физических свойств, в частности большинство металломезогенов являются смектиками. Характерным для металломезогенных комплексов является сочетание оптической и электрической анизотропий обычных жидких кристаллов с магнитными и электронными свойствами комплексов переходных металлов. Они обладают эффективной люминесценцией, а анизотропия магнитной восприимчивости у металломезогенов на порядки выше, чем у органических жидких кристаллов [127, 128]. Благодаря успешному синтезу нематических металломезогенов [129] появилась возможность получать макроскопически упорядоченную жидкокристаллическую фазу и изучать ее свойства [130]. При систематических исследованиях металломезогенов обнаружена еще одна осо-

---

<sup>35</sup> Доклады академии наук, 2016, Т. 471, №5, С. 563-566  
С.Г. Полушин, В.Б. Рогожин, Г.Е. Полушина, И.Е. Лезова,  
Е.И. Рюмцев, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов

бенность, которая ранее целенаправленно не исследовалась и анализируется в настоящей работе: фазовый переход первого рода между жидкокристаллической и изотропной фазами может происходить в интервале температур от одного до нескольких градусов. Это должно приводить к сосуществованию анизотропной и изотропной фаз и к снижению в этом интервале эффективной анизотропии физических свойств по сравнению с анизотропией собственно жидкокристаллической фазы. В настоящей работе сопоставлены электрооптические свойства изотропной фазы металломезогена с его оптической и диэлектрической анизотропиями, определенными в нематической фазе. В результате найдено многократное занижение измеренной в эксперименте анизотропии вблизи перехода по сравнению с расчетной.

Наблюдения фазового перехода методом поляризационной микроскопии позволили установить причину сосуществования фаз. Она заключается во влиянии границ ячейки, содержащей образец, на температуру фазового N–I-перехода, т.е. в проявлении эффекта конфайнмента. В случае классических жидких кристаллов, помещенных в тонкую ячейку или пористую матрицу, он проявляется при характерных размерах ячейки (пор) менее микрометра [131]. Наблюдение эффекта конфайнмента у металломезогена при больших на порядок значениях толщины слоя является новым и неожиданным фактом.

В работе был исследован жидкокристаллический комплекс трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо]-[5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридин]иттербия, сокращенно Yb(DDk<sub>3-5</sub>)<sub>3</sub>Bpy<sub>17-17</sub>. Он обладает смектической А и нематической фазами [129].

Электрооптические свойства изотропного расплава выше температуры фазового перехода нематик – изотропный расплав изучали методом эффекта Керра, который используется как инструмент исследования фазовых переходов в мезогенах [132, 133]. Величина индуцированного электрическим полем двойного лучепреломления  $\Delta n_E$  связана с постоянной Керра  $K$  и напряженностью электрического поля  $E$  законом Керра  $\Delta n_E = KE^2$ . Электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) в изотропном расплаве измерялось в прямоугольно-импульсных полях напряженностью до  $5 \cdot 10^3$  В/см. Для исключения влияния эффектов электропроводности и паразитного нагрева использовали короткие электрические импульсы длительностью 0.5 мс с частотой следования менее 0.1 Гц. Ячейка Керра с образцом термостатировалась с точностью 0.1°C.

Зависимость обратной постоянной Керра  $1/K$  от температуры  $T$  показана на рис. 5.42. Знак электрического двойного лучепреломления отрицателен, это свидетельствует о том, что постоянный дипольный момент комплекса составляет с направлением его продольной оси угол более  $55^\circ$ . При понижении температуры абсолютное значение постоянной Керра  $K$  растет, при этом обратные величины постоянной Керра изменяются линейно, то есть выполняется зависимость  $K \sim 1/T - T^*$ . Величина электрооптической постоянной  $K(T - T^*)$  составляет  $-2.0 \cdot 10^{-8} \text{ (см/300В)}^{-2} \text{ К}$ . Экстраполяция температурной зависимости  $1/K$  позволила определить предельную температуру существования изотропной фазы  $T^* = 133.9^\circ\text{C}$ .

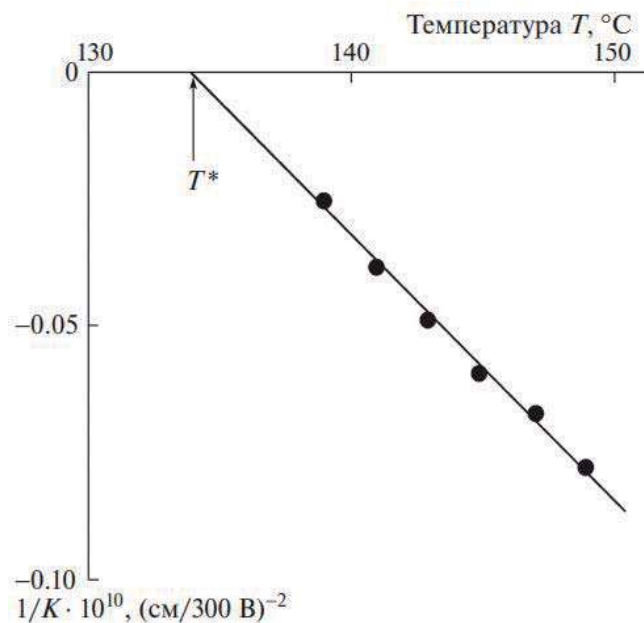


Рис. 5.42. Температурная зависимость обратной постоянной Керра  $1/K$  в изотропном расплаве мезогенного комплекса  $\text{Yb(DDk}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$ . Обозначена предельная температура существования изотропной фазы  $T^*$

Феноменологический подход к описанию предпереходного поведения жидкого кристалла был развит Де Женом на основе теории фазовых переходов Ландау [134]. В области фазового I–N перехода плотность свободной энергии  $F$  в присутствии электрического поля напряженностью  $E$  раскладывается по степеням ориентационного порядка  $S$ , при этом можно ограничиться квадратичным членом:

$$F(T) = F_0(T) + \frac{1}{2} a(T - T^*) S^2 - \frac{1}{12\pi} \Delta \varepsilon E^2, \quad (5.20)$$

где  $F_0(T)$  – энергия изотропной фазы,  $\Delta\epsilon$  – диэлектрическая анизотропия. Коэффициент  $a$  в разложении связан с теплотой плавления  $L$  следующим образом:  $L = aT_c S_c^2/2$ . Параметр порядка  $S_c$  соответствует порядку при температуре фазового перехода  $T_c$ . Теория Ландау–Де Жена позволяет выразить диэлектрическую  $\Delta\epsilon_c$  и оптическую  $\Delta n_c$  анизотропии жидкого кристалла при температуре  $T_c$  через электрооптическую постоянную изотропной фазы  $K(T-T^*)$  с помощью соотношения:

$$\Delta n_c \Delta \epsilon_c = \frac{24 \pi K (T - T^*)}{T_c}. \quad (5.21)$$

Выражение (5.21) успешно описывает поведение классических жидких кристаллов [135]. Используя измеренную электрооптическую постоянную  $K(T - T^*)$ , значения  $L = 8.0 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>,  $T_c = 127^\circ\text{C}$ , мы с помощью соотношения (5.21) определили расчетное значение анизотропии:  $\Delta n_c \Delta \epsilon_c = -0.03$ . Иной результат получается при перемножении экспериментально определенных величин оптической [136] и диэлектрической [130] анизотропий вблизи перехода:  $\Delta n_c \Delta \epsilon_c = -0.00024$ . Очевидно, что присутствие в анизотропной жидкости изотропно-жидкой фазы в области фазового перехода уменьшает величину  $\Delta n_c \Delta \epsilon_c$  на два порядка. Убедиться в этом можно, если воспользоваться данными об анизотропии мезофазы при низкой температуре, где примесь изотропной фазы отсутствует. Используя низкотемпературные значения  $\Delta n = 0.08$  и  $\Delta \epsilon = -1.9$ , мы пересчитали их на температуру  $T_c$ , имея в виду, что температурная зависимость величин  $\Delta n$  и  $\Delta \epsilon$  является функцией параметра порядка:  $\Delta \epsilon \sim S$ ,  $\Delta n \sim S$ . Обычные значения параметра порядка  $S$  равны 0.7 в области низких температур и 0.4 в непосредственной близости к  $T_c$ , откуда получаем, что анизотропия вблизи перехода уменьшается в 1.75 раза и тогда  $\Delta n_c \Delta \epsilon_c = -0.05$ . Такой результат уже сопоставим с величиной, рассчитанной по выражению (5.21). Таким образом, совместный анализ оптических, диэлектрических и электрооптических данных указывает на сосуществование в области фазового перехода изотропной и анизотропной фаз.

Для определения условий, при которых реализуется двухфазная система жидкий кристалл – изотропный расплав в мезогенном комплексе  $\text{Yb(DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ , нами были выполнены наблюдения N–I-перехода в плоскопараллельных и клинообразных слоях различной толщины  $d$  методом поляризационной микроскопии. Вещество поме-



щали между чистыми стеклами, поверхности которых не подвергались никакой дополнительной обработке. Скорость нагрева и охлаждения образца не превышала 0.5 градуса в минуту.

Особенность поведения металломезогена при фазовом N–I-переходе наиболее ясно проявляется в случае ячейки переменной толщины, это можно видеть на микрофотографии рис. 5.43. При охлаждении изотропного расплава образование жк фазы начинается при температуре  $T_1$  с области А, где толщина слоя  $d = 200$  мкм. С понижением температуры граница жидкий кристалл – изотропная фаза продвигается вдоль стрелки в направлении части В образца, где  $d = 5$  мкм. То есть, фазовый переход происходит в интервале температур  $\sim 10^\circ\text{C}$  между  $T_1$  и  $T_2$ , где  $T_1$  – бóльшая температура, при которой мезофаза формируется в глубине слоя, а  $T_2$  – минимальная температура, при которой нематическая фаза формируется в узкой части слоя.

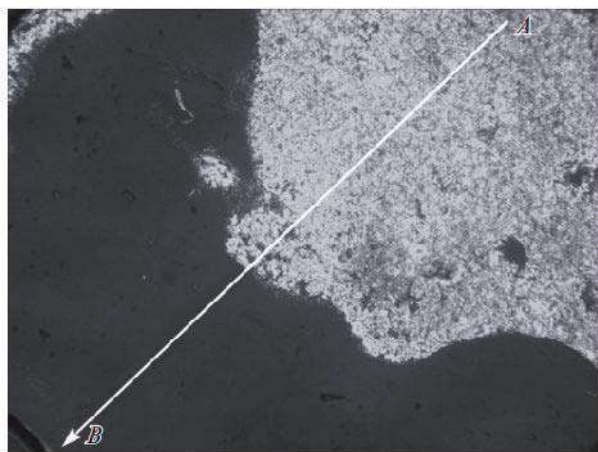


Рис. 5.43. Микрофотография (80 $\times$ ) слоя металломезогена при температуре 126.0 $^\circ\text{C}$ . Поляризаторы скрещены, изотропная фаза выглядит черной, нематическая фаза светлая. Стрелка показывает направление, в котором толщина слоя линейно уменьшается от 200 мкм (область А) до 5 мкм (область В). Вдоль этого же направления перемещается граница нематик – изотропная фаза при изменении температуры образца на интервале 118–130 $^\circ\text{C}$

В плоских слоях толщиной 8 и 50 мкм температурный интервал  $T_1 - T_2$  сужается, достигая минимальной величины порядка 1 $^\circ\text{C}$  в наиболее тонком слое, как видно на графике рис. 5.44. При этом температура  $T_2$  практически неизменна, поскольку характеризует переход непосредственно вблизи границ, тогда как  $T_1$  сильно зависит от толщины. Как следует из графика, зависимость должна выходить на насыщение вблизи  $d = 1000$  мкм при достижении температуры  $T^*$  пре-

дельного существования изотропной фазы, которая для нематика менее чем на градус отличается от температуры N–I-перехода в объеме:  $T^* \approx T_c$ . Т. е. разность  $T^* - T_2 = 14^\circ\text{C}$  соответствует максимальной величине сдвига температуры перехода комплекса  $\text{Yb}(\text{DDk}_{3.5})_3\text{Vru}_{17-17}$  при тех граничных условиях, которые были в эксперименте.

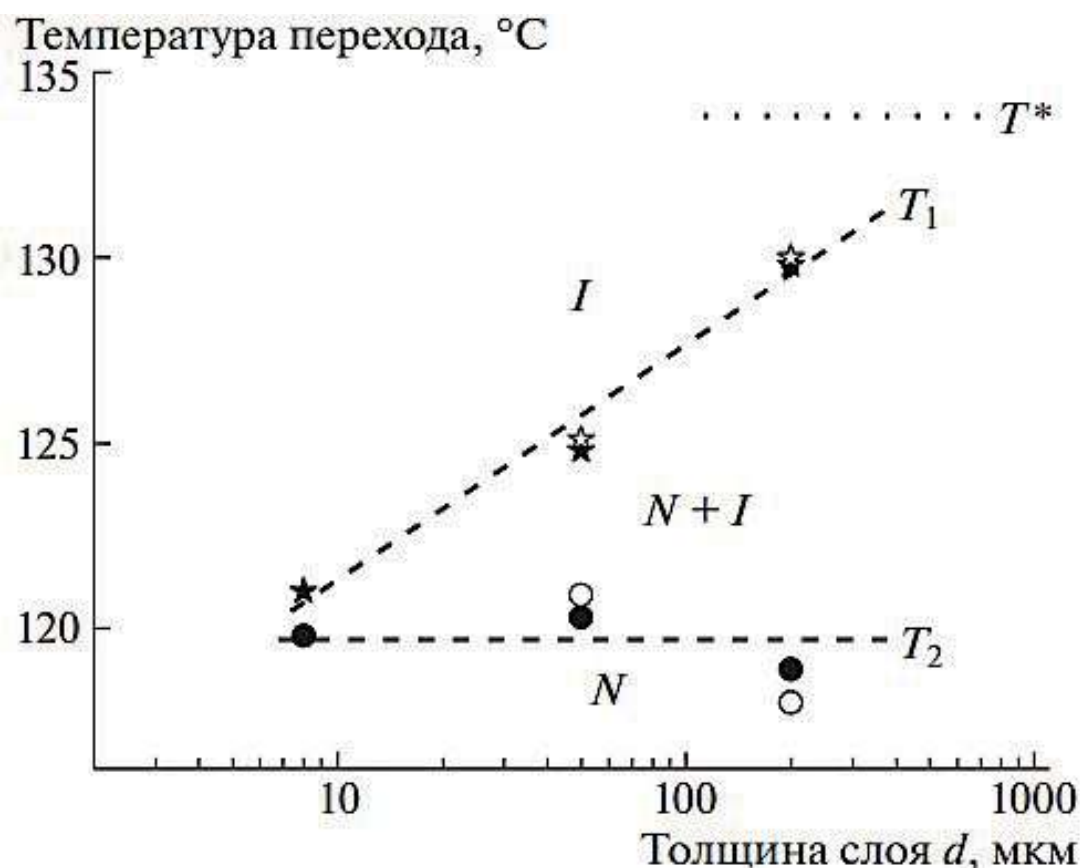


Рис. 5.44. Фазовая диаграмма металломезогена, полученная с использованием трех образцов с различной толщиной слоя: 8, 50 и 200 мкм. Обозначены области нематической и изотропной фаз и область их сосуществования. Температура  $T^*$  была определена методом эффекта Керра. В процессе охлаждения (темные точки) переход нематик – изотропная фаза начинается при температуре  $T_1$  и завершается при температуре  $T_2$ . При нагреве (светлые точки) плавление нематика начинается при температуре  $T_2$  и заканчивается при температуре  $T_1$

Смещение температуры N–I-перехода, а в некоторых случаях и превращение фазового перехода первого рода в непрерывный переход происходит вследствие влияния развитой граничной поверхности на параметр порядка в расплаве [137]. В экспериментах с использованием тонких слоев жидкокристаллического алкилцианбифенила с одной

свободной поверхностью установлено, что величина смещения определяется комбинацией трех факторов – поверхностного натяжения, приграничного сцепления и капиллярной конденсации [131]. При этом величина смещения растет по мере уменьшения размера  $d$ , а само смещение может быть как положительным, так и отрицательным. Методом компьютерного моделирования N–I–перехода в условиях конфайнмента в работе [138] было показано, что единого универсального сценария, который описывал бы свойства перехода как функцию параметра  $d$ , не существует, и свойства перехода определяются исключительно деталями межмолекулярных взаимодействий. Этот вывод согласуется с нашими предположениями о том, что вероятные причины описанного выше фазового поведения кроются в сложной молекулярной архитектуре металлomezогенных комплексов. Полученный в работе результат имеет практическое значение, поскольку из него следует, что эффекты конфайнмента при определенных условиях могут как проявляться, так и использоваться в существующих конструкциях электрооптических индикаторов, модуляторов и прочих устройств.

### **5.15. Влияние иона комплексообразователя на величину оптической анизотропии лантанидомезогенов<sup>36</sup>**

В настоящее время интенсивно изучаются и находят широкое практическое применение жидкокристаллические парамагнитные координационные соединения лантаноидов (лантанидомезогены) [139]. Лантанидомезогены могут использоваться в различных устройствах оптической электроники, органических светоизлучающих диодах различного цвета, плоских и гибких дисплеях, оптических волноводах, люминесцентных биозондах, солнечных батареях и т. д. [140–142].

Эксплуатационные характеристики лантанидомезогенов существенным образом зависят от их физических свойств, таких как магнитная, диэлектрическая и оптическая анизотропия. Для целенаправленного синтеза лантанидомезогенов с заданными параметрами необходимы сведения о взаимосвязи химической структуры, молекулярных характеристик и макроскопических свойств комплексов.

---

<sup>36</sup> *Физика твердого тела*, 2017, Т. 4, С. 797-800

Л.А. Добрун, А.П. Ковшик, Е.И. Рюмцев,  
Ю.Г. Галяметдинов, А.А. Князев

В работах [143, 144] было установлено, что величина и знак макроскопической магнитной анизотропии лантанидомезогенов  $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  ( $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  — компоненты магнитной восприимчивости в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси преимущественной ориентации молекул лантанидомезогенов) определяются природой иона комплексообразователя и структурой координационного центра. Значение  $\Delta\chi$  может на несколько порядков превосходить анизотропию диамагнитных жидких кристаллов. Первые измерения величины оптической анизотропии  $\Delta n = n_o - n_e$  ( $n_e$  и  $n_o$  — главные показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей) лантанидомезогенов показали, что их  $\Delta n$  на один-два порядка меньше, чем у органических термотропных жидких кристаллов [145]. Однако ограниченный набор объектов исследования не позволил установить непосредственное влияние иона комплексообразователя и химической структуры лигандов на величину оптической анизотропии лантанидомезогенов. В связи отмеченным представляется актуальной цель настоящей работы, заключающаяся в экспериментальном определении оптической анизотропии лантанидомезогенов с одинаковым лигандным составом и различными комплексообразователями.

В качестве объектов исследования были использованы жидкокристаллические аддукты трис( $\beta$ -дикетонатов) лантаноидов с 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридином  $\text{Ln}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ;  $\text{CPDk}_{3-5}$  —  $\beta$ -дикетонатон (1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион);  $\text{Vru}_{17-17}$  — 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридин (рис. 5.45). Эти соединения обладают устойчивой энантиотропной нематической фазой в широком интервале температур, что было показано методами дифференциальной сканирующей калориметрии и методом поляризационной оптической микроскопии [142].

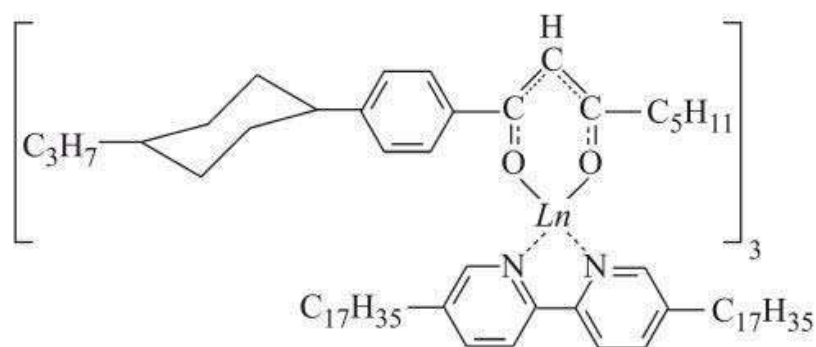


Рис.5.45. Структурная формула исследованного ряда лантанидомезогенов

Измерения показателей преломления комплексов в жк изотропной фазе проводились методом призмы [145] (рис. 5.46).

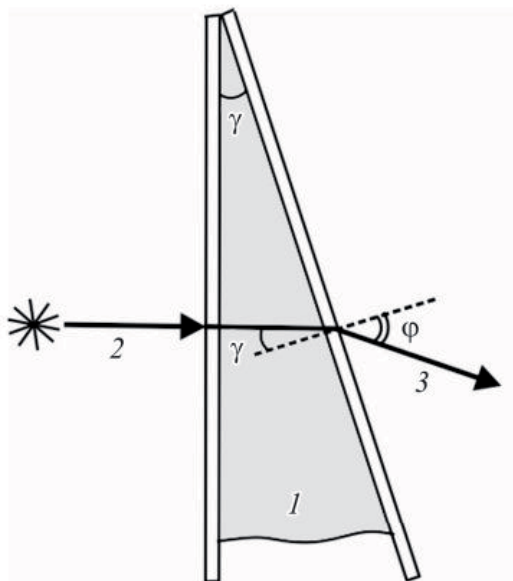


Рис.5.46. Схема измерения показателей преломления комплексов в жк изотропной фазе.  
1 — жидкий кристалл, 2 — луч лазера, 3 — преломленный луч

Клинообразный слой жидкого кристалла помещался между двумя плоскопараллельными полированными стеклами измерительной ячейки. Луч гелий-неонового лазера ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ), направленный перпендикулярно на одно из стекол ячейки, проходил через клинообразный слой жидкого кристалла и выходил через второе стекло. Показатели преломления рассчитывались по формуле:

$$n = \frac{\sin \varphi}{\sin \gamma}, \quad (5.22)$$

где  $\gamma$  — преломляющий угол клина,  $\varphi$  — угол, образованный выходящим из клина лучом с нормалью к поверхности клина. Для измерения углов  $\gamma$  и  $\varphi$  использовался гониометр Г-5. Точность определения показателей преломления составляла  $\pm 0.002$ . Для получения температурной зависимости показателей преломления и оптической анизотропии исследуемые образцы помещались в термостат. Температура изменялась с помощью подаваемого компрессором нагретого воздуха. Стабильность поддержания температуры составляла  $\pm 0.2^\circ \text{C}$ .

Сильное рассеяние необыкновенного луча в неориентированных образцах затрудняло прямое измерение показателя преломления  $n_e$ . Поэтому экспериментально были определены только величины  $n_o$  и



показатели преломления в изотропной фазе  $n_{is}$ . Главные значения показателей преломления необыкновенного луча  $n_e$  рассчитывались с использованием соотношения:

$$n_{is}^2 = \langle n^2 \rangle = \frac{n_e^2 + 2n_o^2}{3}, \quad (5.23)$$

где  $\langle n^2 \rangle$  является экстраполяцией температурной зависимости показателя преломления  $n_{is}$  в область температур существования жк фазы. Такой способ определения  $n_e$  также используется при измерении показателей преломления жидких кристаллов методом Аббе, если  $n_e$  превосходит показатель преломления стеклянных призм рефрактометра [143]. Обоснованность применения соотношения (5.23) подтверждается многочисленными экспериментальными данными для широкого круга нематических жидких кристаллов, в которых температурная зависимость среднего значения показателя преломления в мезофазе  $\langle n \rangle$  с достаточной степенью точности является продолжением температурной зависимости показателя преломления  $n_{is}$  [144].

На рис. 5.47–5.50 представлены зависимости от температуры экспериментально определенных величин показателей преломления  $n_o$ ,  $n_{is}$  и рассчитанных значений  $n_e$  исследованных мезогенных комплексов лантаноидов.

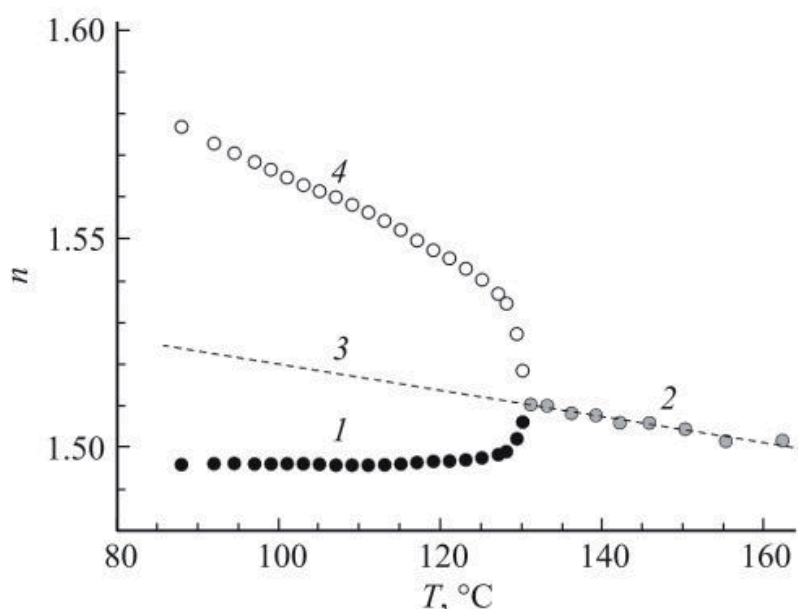


Рис. 5.47. Зависимость показателей преломления комплекса  $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$  от температуры. 1 —  $n_o$ , 2 —  $n_{is}$ , 3 — экстраполяция  $n_{is}$  в область мезофазы, 4 — расчетное значение  $n_e$

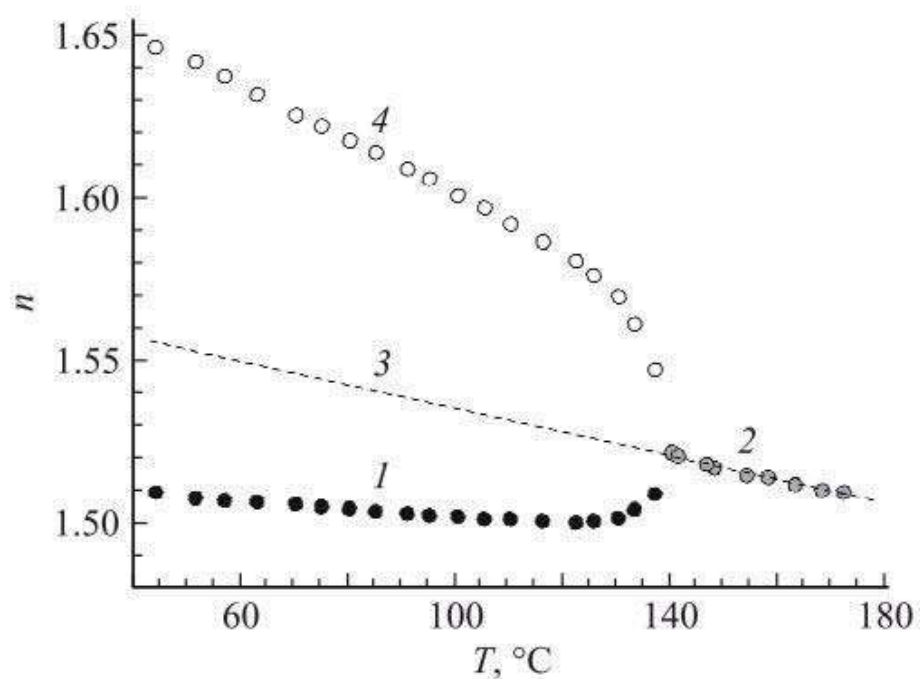


Рис.5.48. Зависимость показателей преломления комплекса  $\text{Gd}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$  от температуры. 1 —  $n_o$ , 2 —  $n_{is}$ , 3 — экстраполяция  $n_{is}$  в область мезофазы, 4 — расчетное значение  $n_e$

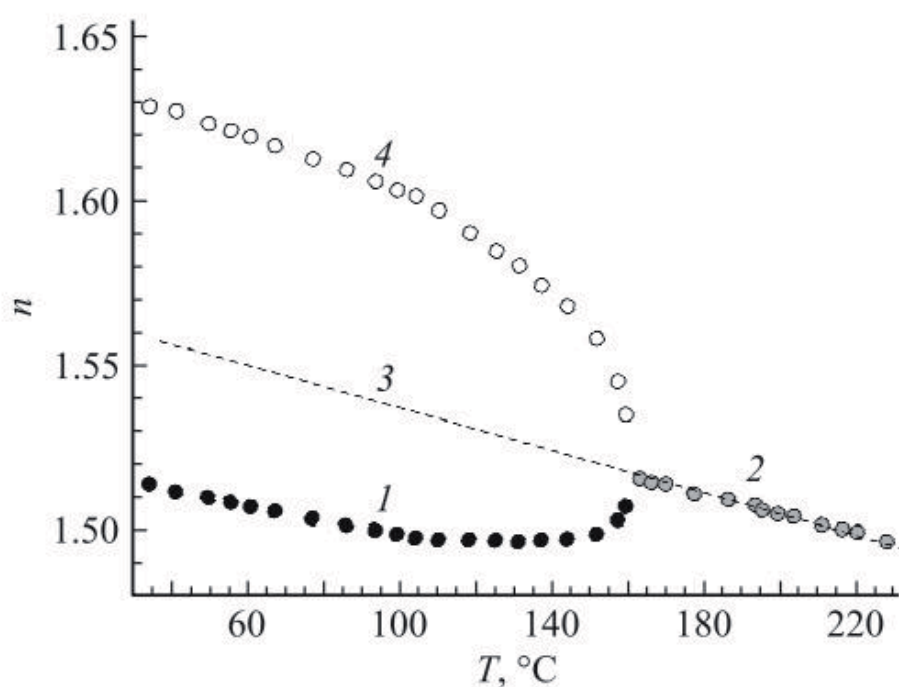


Рис.5.49. Зависимость показателей преломления комплекса  $\text{Tb}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-17}$  от температуры. 1 —  $n_o$ , 2 —  $n_{is}$ , 3 — экстраполяция  $n_{is}$  в область мезофазы, 4 — расчетное значение  $n_e$

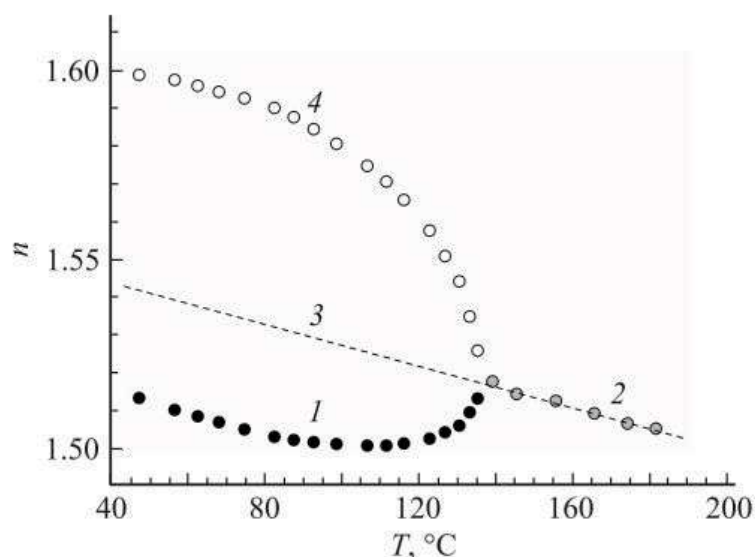


Рис.5.50. Зависимость показателей преломления комплекса  $\text{Dy}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$  от температуры. 1 –  $n_o$ , 2 –  $n_{is}$ , 3 – экстраполяция  $n_{is}$  в область мезофазы, 4 – расчетное значение  $n_e$

С использованием экспериментальных данных, приведенных на рис. 5.47–5.50, были получены значения оптической анизотропии  $\Delta n$ . Зависимости  $\Delta n$  от относительной температуры  $\Delta T = T/T_0$  ( $T_0$  – температура перехода жидкий кристалл–изотропная жидкость) показаны на рис. 5.51.

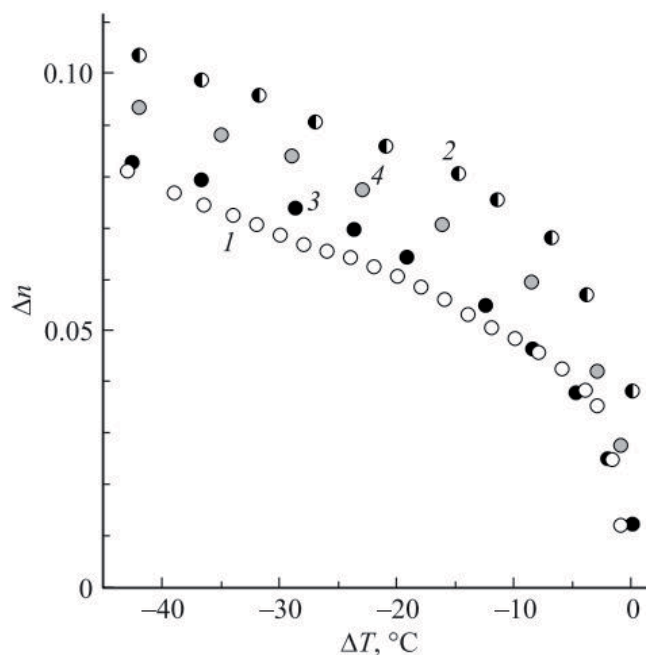


Рис.5.51. Зависимость оптической анизотропии  $\Delta n$  от относительной температуры  $\Delta T$ . 1 –  $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$ , 2 –  $\text{Gd}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$ , 3 –  $\text{Tb}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$ , 4 –  $\text{Dy}(\text{CPDk}_{3-5})_3\text{Vpy}_{17-17}$

Видно, что величины  $\Delta n$  исследованных комплексов в интервале существования нематической фазы возрастают от значений 0.015–0.03 вблизи  $T_0$  до 0.08–0.11 при  $\Delta T = -40^\circ\text{C}$  и в среднем в несколько раз меньше анизотропии классических каламитных жидких кристаллов. Значения  $\Delta n$  при одинаковой относительной температуре  $\Delta T = -10^\circ\text{C}$  представлены в табл. 5.10.

Таблица 5.10

**Сокращенные обозначения, количество протонов, температуры фазовых переходов  $T_0$ , оптические анизотропии при  $\Delta T = -10^\circ\text{C}$  для исследованных комплексов**

Название	Z	$T_0, ^\circ\text{C}$	$\Delta n$
Eu(CPDK <sub>3-5</sub> ) <sub>3</sub> Bpy <sub>17-17</sub>	63	131	0.049
Gd(CPDK <sub>3-5</sub> ) <sub>3</sub> Bpy <sub>17-17</sub>	64	137	0.074
Tb(CPDK <sub>3-5</sub> ) <sub>3</sub> Bpy <sub>17-17</sub>	65	137	0.052
Dy(CPDK <sub>3-5</sub> ) <sub>3</sub> Bpy <sub>17-17</sub>	66	190	0.062

Из табл. 5.10 следует, что величины  $\Delta n$  исследованных лантанидомезогенов находятся в пределах от 0.049 до 0.074 и отличаются от среднего значения  $\langle \Delta n \rangle$ , равного 0.072, на 12.5%. Поэтому можно сделать вывод, что вариация комплексообразователя (лантаноида) в жидкокристаллических координационных соединениях с одинаковым лигандным окружением влияет на величину их оптической анизотропии значительно слабее, чем на величину анизотропии магнитной восприимчивости. Действительно, магнитные анизотропии исследованных в работе лантанидомезогенов различаются по знаку и величине (на порядок):  $\Delta\chi_{\text{Eu}} \approx -1.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\Delta\chi_{\text{Gd}} \approx 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\Delta\chi_{\text{Tb}} \approx -12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\Delta\chi_{\text{Dy}} \approx -14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$  [144]. Для более наглядного представления влияния вариации иона комплексообразователя на величину оптической анизотропии лантанидомезогенов на рис. 5.52 показана зависимость  $\Delta n$  от Z — числа протонов в атоме лантаноида при  $\Delta T = -10^\circ\text{C}$ .

На рис. 5.52 обращает на себя внимание четно-нечетная альтернация  $\Delta n$  с ростом Z. При этом значения  $\Delta n$  лантанидомезогенов на основе ионов с четным числом протонов превышают  $\Delta n$  с нечетным Z. Хорошо известно, что четно-нечетные эффекты характерны для физических свойств гомологических рядов классических жидких кристаллов. Например, подобным образом изменяются температуры фазо-

вых переходов  $T_0$  и анизотропия рефракции  $\Delta R$  в зависимости от количества групп  $\text{CH}_2$  в алифатических радикалах молекул жидких кристаллов. Для подтверждения наличия четно-нечетного эффекта при вариации количества протонов в атомах лантаноидов необходим синтез жк комплексов на основе других ионов лантаноидов с данной лигандной оболочкой, а также исследование их оптических свойств.

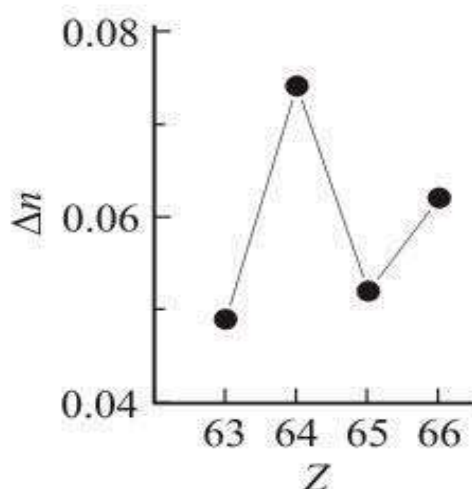


Рис.5.52. Зависимость оптической анизотропии  $\Delta n$  от числа протонов  $Z$  в ионе комплексообразователя при  $\Delta T = -10^\circ \text{C}$

Различия  $\Delta n$  исследованных жидкокристаллических координационных соединений, обнаруженные при замене иона комплексообразователя, обусловлены изменениями как молекулярных свойств, так и структурной упорядоченности среды. Оптическая анизотропия лантанидомезогенов может быть связана с анизотропией поляризуемости комплексов  $\Delta b = b_1 - b_2$  ( $b_1$  и  $b_2$  — поляризуемости вдоль продольной и поперечной осей комплекса) и степенью ориентационного порядка  $S$  следующим соотношением [145]:

$$(n_e - n_o) = \Delta n = \frac{\langle n \rangle^2 + 2}{n_e + n_o} \frac{4}{3} \pi \frac{\rho}{M} N_A \Delta b S, \quad (5.24)$$

где  $M$  — молекулярная масса,  $\rho$  — плотность,  $N_A$  — число Авогадро.

Очевидно, что анизотропия поляризуемости исследованных комплексов  $\Delta b$  определяется электрической и пространственной структурой координационного центра, поскольку химическое строение, а также количество лигандов, входящих в их состав, совершенно одинаково. Причиной различия структур координационных центров



лантанидомезогенов, по-видимому, являются изменения заполненности f-орбитали и радиуса иона лантаноида, происходящие при изменении числа протонов в ряду лантаноидов. Эти же факторы могут изменять и степень ориентационного порядка. Вопрос о степени влияния на величину  $\Delta n$  анизотропии поляризуемости  $\Delta b$  и ориентационного порядка  $S$  является предметом дальнейшего исследования.

Таким образом, исследования оптических свойств ряда термотропных нематических жидкокристаллических комплексов на основе ионов Eu, Gd, Tb, Dy с одинаковым лигандным окружением показали, что вариация иона комплексообразователя влияет на величину оптической анизотропии значительно слабее, чем на магнитную анизотропию. Обнаружен четно-нечетный эффект в зависимости оптической анизотропии исследованных лантанидомезогенов от числа протонов, содержащихся в ионах комплексообразователя. Показано, что причиной зависимости оптической анизотропии от количества протонов в атоме комплексообразователя в ряду лантанидомезогенов с однотипными лигандами являются изменения молекулярной анизотропии поляризуемости и степени ориентационного порядка, связанные с изменением структуры координационного центра.

Результаты работы демонстрируют необходимость дальнейших исследований оптических свойств лантанидомезогенов с более широкой вариацией ионов комплексообразователя.

### Список литературы

1. Piechocki, C. Synthesis and physico-chemical studies of neutral and chemically oxidized forms of bis (octaalkyloxypthalocyaninato) lutetium / C. Piechocki // Chem. Phys.letter. – 1985. – V. 122. – №1-2. – P. 124-128.
2. Галяметдинов, Ю.Г. Парамагнитный жидкокристаллический комплекс Fe (III) с основанием Шиффа / Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, И.В.Овчинников // Изв. АН СССР. Серия химическая. – 1989. – №8. – С. 1931.
3. Вульфсон, С.Г. Молекулярная магнетохимия / С.Г. Вульфсон. – М.: Наука, 1991. – 4 с.
4. Галяметдинов, Ю.Г. Жидкокристаллические комплексы редкоземельных элементов с основанием Шиффа / Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, Ю.И. Овчинников // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1991. – №5. – С. 1232.

5. Górecka, E. Smectic polymorphism in a series of three-ring enaminoketone compounds / E. Gorecka, A. Krowczynski, J. Przedmojski, W. Pyzuk // *Liquid Crystals*. – 1993. – V.14. – №6. – P. 1837-1846.
6. Bertram, C. Greatly enhanced electronic polarisabilities in metal-containing liquid crystals / C. Bertram, D.W. Bruce, D.A. Dunmur, S.E. Hunt, P.M. Maitlis, M.Mc. Cann // *J. chem. soc. chem. commun.* – 1991. – №2. – P. 69.
7. Piechocki, C. Synthesis and physico-chemical studies of neutral and chemically oxidized forms of bis (octaalkyloxypthalocyaninato) lutetium / C. Piechocki // *Chem. Phys. letters*. – 1985. – V. 122. – №1-2. – P. 124-128.
8. Галяметдинов Ю.Г. Жидкокристаллические комплексы редкоземельных элементов с основанием Шиффа / Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, Ю.И. Овчинников // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1991. – №5. – С. 1232.
9. Maret, G. Strong and Ultrastrong magnetic fields and their applications / G. Maret K. Dransfeld. – B.: Springer-Verlag, 1985. – 180 p.
10. Weill, G. Molecular electro-optics / G. Weill; ed. S. Krause. – N.Y.: Plenum press, 1984. – 473 p.
11. Bruce, D.W. Inorganic materials / eds. D.W. Bruce, D. Hare. – Chichester: Wiley, 1992. – 405 p.
12. Hudson, S.A. Calamitic metallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes / S.A. Hudson, P.M. Maitlis // *Chem. rev.* – 1993. – V. 93. – №3. – P. 861-885.
13. Галяметдинов Ю.Г. Жидкокристаллические комплексы редкоземельных элементов с основанием Шиффа / Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, Ю.И. Овчинников // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1991. – №5. – С. 1232.
14. Galyametdinov, Y. Synthesis and magnetic investigations on rare-earth-containing liquid crystals with large magnetic anisotropy / Yu.G. Galyametdinov, M. Athanassopoulou, K. Griesar, O.A. Kharitonova, E. Soto-Bustamante // *Chem. of materials*. – 1996. – V. 8. – №4. – P. 922-926.
15. Hufner, S. Optical spectra of transparent rare earth compounds / S. Hufner. – NY: Academic Press, 1978. – 453 p.
16. Burland, D.M. Second-order nonlinearity in poled-polymer systems / D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh // *Chemical reviews*. – 1994. – V. 94. – №1. – P. 31-75.
17. Abbate, G. Liquid crystal-based photonic devices: LC photonet / G. Abbate, J.M. Oton // *Adv. Mat.* – 2000. – V. 12. – №6. – P. 459-467.

18. McGehee, M.D. Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes / M.D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A.P. Saab, M.B. O'Regan, G.C. Bazan, V.I. Srdanov, A.J. Heeger // *Advanced materials*. – 1999. – V. 11. – №16. – P. 1349-1354.
19. Edrington, A.C. Polymer-based photonic crystals / A.C. Edrington, A.M. Urbas, P. DeRege, C.X. Chen, T.M. Swager, N. Hadjichristidis, M. Xenidou, L.J. Fetters, J.D. Joannopoulos, Y. Fink, E.L. Thomas // *Advanced materials*. – 2001. – V. 13. – №6. – P. 421-425.
20. Galyametdinov, Y. Synthesis and magnetic investigations on rare-earth-containing liquid crystals with large magnetic anisotropy / Yu.G. Galyametdinov, M. Athanassopoulou, K. Griesar, O.A. Kharitonova, E. Soto-Bustamante // *Chem. of materials*. – 1996. – V. 8. – №4. – P. 922-926.
21. Binnemans, K. Probing the magnetic anisotropy of lanthanide-containing metallomesogens by luminescence spectroscopy / K. Binnemans, L. Malykhina, V.S. Mironov, W. Haase, R. Van Deun, Yu.G. Galyametdinov // *Chem. Phys. Chem.* – 2001. – V. 2. – №11. – P. 680-683.
22. Binnemans, K. Coordinatively unsaturated metal centers as building blocks for high coordination number metallomesogens / K. Binnemans, K. Lodewyckx // *Angewandte chemie international edit.* – 2001. – V. 40. – №1. – P. 242-244.
23. Sabbatini, N. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices / N. Sabbatini, M. Guardigli, J.M. Lehn // *Coordination chemistry reviews*. – 1993. – V. 123. – №1-2. – P. 201-228.
24. Ohta, K. Double melting behavior of disk-like complexes substituted by long chains, 1: the substituent effect / K. Ohta, I. Yamamoto, K. Matsuzaki // *Molecular crystals and liquid crystals*. – 1985. – V. 130. – №3-4. – P. 249-263.
25. Melby, L.R. Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes / L.R. Melby, N.J. Rose, E. Abramson, J.C. Caris // *Jour. of the american chem. soc.* – 1964. – V. 86. – №23. – P. 5117-5125.
26. Kido, J. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials / J. Kido, Y. Okamoto // *Chemical reviews*. – 2002. – V. 102. – №6. – P. 2357-2368.
27. Yang, C.Y. Orienting Eu (dnm)<sub>3</sub>phen by tensile drawing in polyethylene: polarized Eu<sup>3+</sup> emission / C.Y. Yang, G. Bazan, A.J. Heeger, M. Robinson, V. Srdanov // *Advanced materials*. – 2002. – V. 14. – №13-14. – P. 980-983.

28. Keuker-Baumann, S. Absorption and luminescence spectra of electroluminescent liquid crystals with triphenylene, pyrene and perylene units / S. Keuker\_Baumann, S.A. Benning, H.S. Kitcherow, T. Hasheider, T. Frauenheim, F.D. Sala, H. Bock // *Liquid Crystals*. – 2001. – V. 28. – №7. – P. 1105-1113.
29. Binnemans, K. Probing the magnetic anisotropy of lanthanide-containing metallomesogens by luminescence spectroscopy / K. Binnemans, L. Malykhina, V. Mironov, W. Haase, K. Driesen, R. Deun, L. Fluyt, C. Gorller\_Walrand, Yu.G. Galyametdinov // *Chem. Phys. Chem.* – 2001. – V. 2. – №11. – P. 680-683.
30. Bauer, H. Octacoordinate chelates of lanthanides. Two series of compounds / H. Bauer, J. Blanc, D.L. Ross // *Journ. of the American Chem. Society*. – 1964. – V. 86. – №23. – P. 5125-5131.
31. Yonetake, K. New material design for liquid crystals and composites by magneto-processing / K. Yonetake, T. Takahashi // *Science and technology of advanced materials*. – 2006. – V. 7. – №4. – P. 332.
32. Hufner, S. Optical spectra of transparent rare earth compounds / S. Hufner. - New York : Academic press, 1978. – P. 453.
33. Kido, J. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials / J. Kido, Y. Okamoto // *Chem. Reviews*. – 2002. – V. 102. – №6. – P. 2357.
34. Peng, J. Red electroluminescence of a europium complex dispersed in poly (N-vinylcarbazole) / J. Peng, N. Takada, N. Minami // *Thin solid films*. – 2002. – V. 405. – №1-2. – P. 224-227.
35. Каткова, М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарев // *Усп. химии*. – 2005. – Т. 74. – №12. – С. 1193.
36. Kido, J. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials / J. Kido, Y. Okamoto // *Chem. Reviews*. – 2002. – V. 102. – №6. – P. 2357.
37. Bender, M. Nematic reorientation in electric and magnetic fields / M. Bender, P. Holstein, D. Geschke // *Liq. Cryst.* – 2001. – V. 28. – №12. – P. 1813.
38. McGehee, M.D. Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes / M. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, M. O'Regan, A. Saab, G. Bazan, V. Srdanov, A. Heeger // *Advanced Materials*. – 1999. – V. 11. – №16. – P. 1349.

39. Galyametdinov, Y.G. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes / Yu.G. Galyametdinov, A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov, T. Cardinaels, K. Driesen, C. Gorller-Walrand, K. Binnemans // *Adv. mat.* – 2008. – V. 20. – №2. – P. 252-257.
40. Adams, J.T. The acylation of methyl ketones with aliphatic esters by means of sodium amide. Synthesis of  $\beta$ -diketones of the type  $\text{RCOCH}_2\text{COR}_1$  / J.T. Adams, C.R. Hauser // *Journal of the american chemical society.* – 1944. – V. 66. – №7. – P. 1220-1222.
41. Гребенкин, М.Ф. Жидкокристаллические материалы / М.Ф. Гребенкин, А.В. Иващенко // М.: Химия, 1989. – 288 с.
42. Maitlis, P. Metallomesogens-synthesis, properties and applications edited by JL Serrano / P. Maitlis // *Acta crystal. section b: structural Science.* – 1997. – V. 53. – №2. – P. 323-324.
43. Овчинников, И.В. Магнитные жидкие кристаллы на основе координационных соединений / И.В. Овчинников, Ю. Галяметдинов // *Рос. хим. ж.* – 2001. – Т. 45. – №3. – С. 74-79.
44. Овчинников, И.В. Жидкокристаллические комплексы оснований Шиффа с медью / И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, Л.М. Ягфарова // *ДАН СССР.* – 1984. – Т. 276. – №1. – С. 126-128.
45. Галяметдинов, Ю.Г. Парамагнитный жидкокристаллический металлокомплекс, образующий нематическую мезофазу / Ю.Г. Галяметдинов, Д.З. Закиева, И.В. Овчинников // *Известия АН СССР. Сер. химическая.* – 1986. – №2. – С. 454-454.
46. Binnemans, K. Luminescence of metallomesogens in the liquid crystal state // *J. of mat. chemistry.* – 2009. – V. 19. – №4. – P. 448-453.
47. Lakowicz, J.R. Anisotropy-based sensing with reference fluorophores / J.R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, J. Dattelbaum // *Analytical biochemistry.* – 1999. – V. 267. – №2. – P. 397-405.
48. Eliseeva, S.V. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences / S.V. Eliseeva, J.C.G. Bünzli // *Chem. society reviews.* – 2010. – V. 39. – №1. – P. 189-227.
49. Montali, A. Polarizing energy transfer in photoluminescent materials for display applications / A. Montali, P. Smith, C. Bastiaansen // *Nature.* – 1998. – V. 392. – №6673. – P. 261.
50. Kunzelman, J. Oligo (p-phenylene vinylene) s as a “New” class of piezochromic fluorophores / J. Kunzelman, M. Kinami, B.R. Crenshaw, J.D. Protasiewicz, C. Weder // *Advanced materials.* – 2008. – V. 20. – №1. – P. 119-122.



51. Galyametdinov Y.G. Magnetic alignment study of rare-earth-containing liquid crystals / Y.G. Galyametdinov, W. Haase, B. Goderis // The journal of physical chemistry B. – 2007. – V. 111. – №50. – P. 13881-13885.

52. Bünzli, J.C.G. Rare earth luminescent centers in organic and biochemical compounds / J.C.G. Bünzli // Spectroscopic properties of rare earths in optical materials. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. – V.35. – P. 462-499.

53. Bünzli, J.C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / J.C.G. Bünzli, C. Piguet // Chemical society reviews. – 2005. – V. 34. – №12. – P. 1048-1077.

54. Boyaval, J. Optically active homogeneous mixtures of cholesteric liquid crystals and a new coordination compound: Eu (thenoyltrifluoroacetate)<sub>3</sub>.(cholesteryl tetradecanoate or nonanoate) / J. Boyaval, F. Hapiot, C. Li // Molecular crystals and liquid crystals science and technology. section a molecular crystals and liquid crystals. – 1999. – V. 330. – №1. – P. 143-150.

55. Cardinaels, T. Design of high coordination number metallomesogens by decoupling of the complex-forming and mesogenic groups: nematic and lamello-columnar mesophases / T. Cardinaels, K. Driesen, T.N. Parac // Chem. Mater. – 2005. - №17. – P. 6589.

56. Galyametdinov, Yu.G. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes / Yu.G. Galyametdinov, A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov // Advanced materials. – 2008. – V. 20. – №2. – P. 252-257.

57. Dzhabarov, V. Tris ( $\beta$ -diketonates) lanthanum nematic adducts / V.I. Dzhabarov, A.A. Knyazev, M.V. Strelkov // Liquid Crystals. – 2010. – V. 37. - №3. – P. 285.

58. Молочко, В.А. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами / В.А Молочко. –М.: ИПЦ МИТХТ, 2003. – 242 с.

59. Аносов, В. Основы физико-химического анализа / В. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.

60. Vitali, L. Electronic structure of surface-supported bis (phthalocyaninato) terbium (III) single molecular magnets / L. Vitali, S. Fabris, A.M.Conte // Nano letters. – 2008. – V. 8. – №10. – P. 3364-3368.

61. Li, L. A flexible polymer memory device / L.Li // Organic electronics. – 2007. – V. 8. – №4. – P. 401-406.

62. Dale, B.M. MRI: basic principles and applications / B.M. Dale, M.A. Brown, R.C. Semelka. – N.Y.: John Wiley Sons, 2015.
63. Andrews, S.B. Lanthanide ion-induced isotropic shifts and broadening for nuclear magnetic resonance structural analysis of model membranes / J.W. Faller, J.M. Gilliam, R.J. Barnett. // Proceedings of the Nat. Academy of Sciences. – 1973. – V. 70. – №6. – P. 1814-1818.
64. Abragam, A. Electron paramagnetic resonance of transition ions / A. Abragam, B. Bleaney. – Oxford: OUP, 2012.
65. Galyametdinov, Y.G. Magnetic alignment study of rare-earth-containing liquid crystals / Yu.G. Galyametdinov, W. Haase, B. Goderis // The journal of phys. Chem. B. – 2007. – T. 111. – №50. – C. 13881-13885.
66. Gimenez, R. Metallomesogens: a promise or a fact? / R. Gimenez, D.P. Lydon, J.L. Serrano // Current opinion in solid state and materials science. – 2002. – V. 6. – №6. – P. 527-535.
67. Bose, M. Orienting effect of magnetic field on some copper metallomesogen powders: single crystal-like alignment / M. Bose // Chem. physics letters. – 2000. – V. 324. – №5-6. – P. 330-336.
68. Binnemans, K. Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants / K. Binnemans, C. Gorller-Walrand // Chemical reviews. – 2002. – V. 102. – №6. – P. 2303-2346.
69. Galyametdinov, Y.G. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes / Yu.G. Galyametdinov, A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov // Advanced materials. – 2008. – V. 20. – №2. – P. 252-257.
70. Binnemans, K. Anisotropic molecular magnetic materials based on liquid-crystalline lanthanide complexes / K. Binnemans // Materials science and engineering: C. – 2001. – V. 18. – №1-2. – P. 247.
71. Vulfson, S.G. Molecular magnetochemistry / S.G. Vulfson. – Amsterdam: Gordon Breach, 1998.
72. Binnemans, K. Rare-earth-containing magnetic liquid crystals / K. Binnemans // Journal of the american chem. society. – 2000. – V. 122. – №18. – P. 4335-4344.
73. Вульфсон, С.Г. Молекулярная магнетохимия / С.Г. Вульфсон. – М.: Наука, 1991. – 261 с.
74. Волькенштейн, М.В. Молекулярная оптика / М.В. Волькенштейн. – М.: Гостехтеориздат, 1951. – 744 с.
75. Horrocks, W.D.W. Lanthanide complexes as nuclear magnetic resonance structural probes: paramagnetic anisotropy of shift reagent

adducts / W.D.W. Horrocks, J.P. Sipe // Science. – 1972. – V. 177. – №4053. – P. 994-996.

76. Galyametdinov, Y.G. Synthesis, mesomorphism, and unusual magnetic behaviour of lanthanide complexes with perfluorinated counterions / Yu.G. Galyametdinov, W. Haase, L. Malykhina // Chemistry-a european journal. – 2001. – V. 7. – №1. – P. 99-105.

77. Uchida, Y. Magnetic-field-induced molecular alignment in an achiral liquid crystal spin-labeled by a nitroxyl group in the mesogen core / Y. Uchida, R. Tamura, N. Ikuma // Journ. of Mat. Chem. – 2009. – V. 19. – №3. – P. 415-418.

78. Binnemans, K. Anisotropic molecular magnetic materials based on liquid-crystalline lanthanide complexes / R. Van Deun, C. Gorller-Walrand, W. Haase, D.W. Bruce, L. Malykhina, Y.G. Galyametdinov // Materials Science and Engineering: C. – 2001. – V. 18. – №1-2. – P. 247.

79. Dzhabarov, V. Tris ( $\beta$ -diketonates) lanthanum nematic adducts / V.I. Dzhabarov, A.A. Knyazev, M.V. Strelkov, E.Yu. Molostova, V.A. Schustov, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov // Liq. Cryst. – 2010. – V. 37. – №3. – P. 285-291.

80. Galyametdinov, Yu.G. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes / Yu.G. Galyametdinov, V.I. Dzhabarov, A.A. Knyazev, T. Cardinaels, K. Driesen, C. Gorller-Walrand, K. Binnemans // Adv. materials. – 2008. – V. 20. – №2. – P. 252.

81. Knyazev, A.A. Liquid-crystalline ternary rare-earth complexes / A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov, B. Gorderis, K. Driesen, Ch. Görlle-Walrand, K. Binnemans // European journal of inorganic chemistry. – 2008. – V. 2008. – №5. – P. 756-761.

82. Galyametdinov, Y.G. Synthesis, mesomorphism, and unusual magnetic behaviour of lanthanide complexes with perfluorinated counterions / Yu.G. Galyametdinov, W. Haase, L. Malykhina, A. Prosvirin, I. Bikchantaev, A. Rakmatullin, K. Binnemans // Chemistry-A European Journal. – 2001. – V. 7. – №1. – P. 99-105.

83. Binnemans, K. Adducts of schiff bases with tris ( $\beta$ -diketonato) lanthanide (III) complexes: structure and liquid-crystalline behaviour / K. Binnemans, K. Lodewyckx, T.N. Parac-Vogt, R.V. Deun, B. Gorderis, K.V. Hecke, V. Meervelt, B. Tinant // European journal of inorganic chemistry. – 2003. – V. 2003. – №16. – P. 3028-3033.

84. Madhusudana, N.V. Orientational order in anisaldazine in the nematic phase / N.V. Madhusudana, R. Shashidhar, S. Chandrasekhar // Molecular crystals and liquid crystals. – 1971. – V. 13. – P. 61.

85. Sen, S. Birefringence and order parameter of some alkyl and alkoxy cyanobiphenyl liquid crystals / S. Sen, P. Brahma, D.K. Mukherjee, S.K. Roy // *Molec. cryst. and liq. cryst.* – 1983. – V. 100. – №3-4. – P. 327.

86. Levelut, A.M. Structural investigations on smectic D' and related mesophases / A.M. Levelut, M. Clerc // *Liquid crystals.* – 1998. – V. 24. – №1. – P. 105.

87. Weissflog, W. Chiral ordering in the nematic and an optically isotropic mesophase of bent-core mesogens with a halogen substituent at the central core / W. Weissflog, S. Sokolowski, H. Dehne, B. Das, S. Grande, M.W. Schroder, A. Eremin, S.G. Pelzl, H. Kresse // *Liquid crystals.* – 2004. – V. 31. – №7. – P. 923-933.

88. Kozlovsky, M. Influence of chirality on the mesophase of side chain polymers with phenyl benzoate pendant groups / M. Kozlovsky // *Liquid crystals.* – 2005. – V. 32. – №3. – P. 401.

89. Kovshik, A.P. Optical anisotropy of liquid-crystal lanthanide complexes / A.P. Kovshik, E.S. Krainyukov, A.S. Kovshik, A.A. Knyazev, Yu.G. Galyametdinov, E. I. Ryumtsev // *Optics and spectroscopy.* – 2014. – V. 116. – №1. – P. 56.

90. Binnemans, K. Rare-earth-containing magnetic liquid crystals / K. Binnemans, Yu.G. Galyametdinov, R. V. Deun, D. Bruce, S. Collinson, A. Polishchuk, A. Prosvirin, L. Tinchurina, A. Ubajdullin, A. Rakhmatullin, I. Bikchantaev, W. Haase, I. Litvinov, K. Uytterhoeven, L. Meervelt // *Journal of the american chem. society.* – 2000. – V. 122. – №18. – P. 4335.

91. Galyametdinov, Yu.G. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes / Y. Galyametdinov, T. Cardinaels, A. Knyazev, V. Dzhabarov, K. Driesen, C. Gorller-Walrand // *Advanced materials.* – 2008. – V. 20. – №2. – P. 252.

92. Galyametdinov, Y.G. Magnetic alignment study of rare-earth-containing liquid crystals / Y.G. Galyametdinov, K. Binnemans, W. Haase, B. Goderis, D. Moors, K. Driesen, R. van Deun // *The journal of physical chemistry b.* – 2007. – V. 111. – №50. – P. 13881.

93. Binnemans, K. Probing the magnetic anisotropy of lanthanide-containing metallomesogens by luminescence spectroscopy / K. Binnemans, L. Malykhina, V. Mironov, W. Haase, K. Driesen, R. Deun, L. Fluyt, C. Gorller Walrand // *Chem Phys Chem.* – 2001. – V. 2. – №11. – P. 680.

94. Kovshik, A.P. Dielectric relaxation in melts of carbosilane dendrimers with alkyloxycyanobiphenyl terminal groups / A.P. Kovshik, D.A. Ragimov, S.A. Kovshik, N.I. Boiko, A.L. Lezov, E.I. Rjuntsev // *Russian journal of physical chemistry.* – 2003. – V. 77. – №6. – P. 935.



95. McGehee, M.D. Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes / M.D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A.P. Saab, M.B. O'Regan, G.C. Bazan, V.I. Srdanov, A.J. Heeger // *Advanced Materials*. – 1999. – V. 11. – №16. – P. 1349.

96. Piguet, C. Self-assembly and photophysical properties of lanthanide dinuclear triple-helical complexes / C. Piguet, J.-C.G. Bunzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A.F. Williams // *Journal of the american chemical society*. – 1993. – V. 115. – №18. – P. 8197-8206.

97. Liang, H. Optical amplification of Eu (DBM)<sub>3</sub> Phen-doped polymer optical fiber / H. Liang, Q. Zhang, Z. Zheng, H. Ming, J. Xu, B. Chen, Z. Li, H. Zhao // *Optics letters*. – 2004. – V. 29. – №. 5. – P. 477-479.

98. Elbanowski, M. The lanthanides as luminescent probes in investigations of biochemical systems / M. Elbanowski, B. Mąkowska // *Journal of photochemistry and photobiology*. – 1996. – V. 99. – №2-3. – P. 85.

99. Saha, A.K. Time-resolved fluorescence of a new europium-chelate complex: demonstration of highly sensitive detection of protein and DNA samples / A.K. Saha, K. Kross, E.D. Kloszewski, D. Upson, J. Toner, R.A. Snow, C.D. Black, V.C. Desai // *Journal of the american chemical society*. – 1993. – T. 115. – №23. – C. 11032-11033.

100. Liu, Y. Temperature-dependent luminescent properties of Eu–Tb complexes synthesized in situ in gel glass / Y. Liu, G. Qian, Z. Wang // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86. – №7. – P. 071907.

101. Wong, W.H. Ultraviolet direct printing of rare-earth-doped polymer waveguide amplifiers / W.H. Wong, K.S. Chan, E.Y.B. Pun // *Applied physics letters*. – 2005. – V. 87. – №1. – P. 011103.

102. Lill, D.T. Exploring lanthanide luminescence in metal-organic frameworks: synthesis, structure, and guest-sensitized luminescence of a mixed europium/terbium-adipate framework and a terbium-adipate framework / D.T. Lill, A. de Bettencourt-Dias, D.C. Cahill // *Inorganic chemistry*. – 2007. – V. 46. – №10. – P. 3960.

103. Xu, Y.Y. Co-fluorescence effect in time-resolved fluoroimmunoassays / Y.Y. Xu, I.A. Hemmila, T.N.E. Lovgren // *Analyst*. – 1992. – V. 117. – №7. – P. 1061.

104. Romanova, K.A. Ab initio study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of europium (III) and terbium (III) ions / K.A. Romanova, A.Y. Freidzon, A.A. Bagaturyants, Y.G. Galyametdinov // *The journal of physical chem. A*. – 2014. – V. 118. – №47. – P. 11244.



105. Ramade, I. Design and magnetic properties of a magnetically isolated Gd (III) Cu (II) pair. crystal structures of [Gd(hfa)<sub>3</sub>Cu(salen)], [Y(hfa)<sub>3</sub>Cu(salen)], [Gd(hfa)<sub>3</sub>Cu(salen)(Meim)], and [La (hfa)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) Cu (salen)][hfa= Hexafluoroacetylacetonato, salen= N, N '-Ethylenebis (Salicylideneaminato), Meim= 1-Methylimidazole] / I. Ramade, O. Kahn, Y. Jeannin, F. Robert // *Inorganic Chem.* – 1997. – V. 36. – №5. – P. 930.

106. Pasatoiu, T.D. Temperature switch of LMCT Role: from quenching to sensitization of europium emission in a ZnII– EuIII binuclear complex / T.D. Pasatoiu, A. Madalan, M. Kumke, C. Tisceanu, M. Andruh // *Inorganic chemistry.* – 2010. – V. 49. – №5. – P. 2310-2315.

107. Chen, F.F. Synthesis and photophysical properties of Ir III-Ln III (Ln= Nd, Yb, Er) bimetallic complexes containing bipyrimidines as bridging ligands / F.F. Chen, W.L. Jiang, B. Lou, Z.Q. Bian, C.H. Huang // *Science in China series B: Chemistry.* – 2009. – V. 52. – №11. – P. 1808.

108. Luo, Y.K. Inter-and intra-molecular energy transfer during sensitization of Eu(dbm)<sub>3</sub>Phen luminescence by Tb (dbm)<sub>3</sub>Phen in PMMA / Y. Luo, Q. Yan, S. Wu, W. Wu, Q. Zhang // *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry.* – 2007. – V. 191. – №2-3. – P. 91.

109. Jiu, H. Fluorescence enhancement of europium complex co-doped with terbium complex in a poly (methyl methacrylate) matrix / H. Jiu, J. Ding, Y. Sun, J. Bao, C. Gao, Q. Zhang // *Journal of non-crystalline solids.* – 2006. – V. 352. – №3. – P. 197.

110. Galyametdinov, Y.G. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes / Y.G. Galyametdinov, T. Cardinaels, A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov, K. Driesen, C. Gorller-Walrand, K. Binnemans // *Advanced materials.* – 2008. – V. 20. – №2. – P. 252.

111. Knyazev, A.A. Luminescence of nematic lanthanide-containing mixtures / A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov, E.Yu. Molostova, D.V. Lapaev, V.S. Lobkov, Y.G. Galyametdinov // *Russian journ. of physical chem. A.* – 2011. – V. 85. – №7. – P. 1270-1273.

112. Lakowicz, J. Principles of fluorescence spectroscopy / J. Lakowicz. – New York: Springer Science +Business Media, 2006. – 960 p.

113. Гайдук, М.И. Спектры люминесценции европия / М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. – М.: Наука, 1974. – 194 с.

114. Золин, В.Ф. Редкоземельный зонд в химии и биологии / В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева. – М.: Наука, 1980. – 350с.

115. Knyazev, A.A. Mesomorphic behavior and luminescent properties of mesogenic–diketonate lanthanide adducts with 5, 5'-di (heptadecyl)-2, 2'-bipyridine / A.A. Knyasev, E.Y. Molostova, A.S. Krupin, B. Heinrich,

B. Donnio, W. Haase, Y.G. Galyametdinov // *Liq. Cryst.* – 2013. – V. 40. – №7. – P. 857-863.

116.Mironov, V.S. Influence of crystal-field perturbations on the room-temperature magnetic anisotropy of lanthanide complexes / V.S. Mironov, Y.G. Galyametdinov, A. Ceulemans, C. GorllerWalrand, K. Binnemans // *Chemical physics letters.* – 2001. – V. 345. – №1-2. – P. 132-140.

117.Добрун, Л.А. Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия / Л.А. Добрун, А.С. Сахацкий, А.П. Ковшик, Е.И. Рюмцев, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 2014. – Т. 99. – №3. – С. 150-153.

118.Джабаров, В.И. Анизотропия магнитной восприимчивости жидкокристаллических комплексов лантаноидов / В.И. Джабаров, А.А. Князев, В.Ф. Николаев, Ю.Г. Галяметдинов // *Журнал физич. химии.* – 2011. – Т. 85. – №8. – С. 1568-1572.

119.Ковшик, А.П. Оптическая анизотропия жидкокристаллических комплексов лантаноидов / А.П. Ковшик, С.А. Ковшик, Е.С. Крайнюков А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, Е.И. Рюмцев // *Оптика и спектроскопия.* – 2014. – Т. 116. – №1. – С. 61-61.

120.Ковшик, А.П. Диэлектрические свойства жидкокристаллических сополимеров с боковыми цианобифенильными группами и звеньями акриловой кислоты / А.П. Ковшик, О.В. Магдысюк, С.Г. Полушин, Е.Б. Барматов, М.В. Барматова, Е.И. Рюмцев // *Высокомолек. соединения.* – 2010. – Т. 52. – №2. – С. 200-207.

121.Tsvetkov, V.N. Molecular mechanisms of dielectric polarization and its relaxation in nematic liquid-crystals / V.N. Tsvetkov, E.I. Ryumtsev, S.G. Polushin, A.P. Kovshik // *Acta phys. polonica.* – 1979. – V. 56. – №6. – P. 871-878.

122.Serrano, J. Metallomesogenes, synthesis, properties and applications / J. Serrano. – N.Y.: Angewandte Chemie – Eng. Ed., 1996. – 498 p.

123.Binnemans, K. Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants / K. Binnemans // *Chem. rev.* – 2002. – V. 102. – P. 2303–2345.

124.Knyazev, A.A. Mesomorphic behaviour and luminescent properties of mesogenic-diketonate lanthanide adducts with 5, 5'-di (heptadecyl)-2, 2'-bipyridine / A.A.Knyazev, E.Y.Molostova, A.S.Krupin, B.Heinrich, B.Donnio, W.Haase, Yu.G.Galyametdinov // *Liquid Crystals.* – 2013. – V. 40. – №7. – P. 857-863.

125.Galyametdinov, Y.G. Synthesis, mesomorphism, and unusual magnetic behaviour of lanthanide complexes with perfluorinated

counterions / Yu.G.Galyametdinov, W. Haase, L. Malykhina, A. Prosvirin, I. Bikchantaev, A. Rakmatullin, K. Binnemans // Chemistry-A European Journal. – 2001. – V. 7. – №1. – P. 99-105.

126.Dzhabarov, V.Tris( $\beta$ -diketonates) lanthanum nematic adducts / V. Dzhabarov, A.A. Knyazev, M. Strelkov, E.Y. Molostova, V.A. Schustov, W. Haase, Y.G. Galyametdinov // Liquid Crystals. – 2010. – V. 37. – №3. – P. 285–291.

127.Добрун, Л.А. Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия / Л.А. Добрун, А.С. Сахацкий, А.П. Ковшик, Е.И. Рюмцев, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 99. – №3. – С. 150-153.

128.Wittebrood, M.M. Thickness-dependent phase transition in thin nematic films / M.M. Wittebrood, D.H. Luijendijk, S. Stallinga, Th. Rasing, I. Musevic // Physical Review E. – 1996. – V. 54. – №5. – P. 5232.

129.Рогожин, В.Б. Влияние микрофазного разделения на электрооптические свойства изотропных расплавов термотропных жидких кристаллов / В.Б. Рогожин, А.В. Лезов, С.Г. Полушин, Е. И. Рюмцев // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – №11. – С. 2005-2010.

130.Polushin, S. Existence of two different isotropic phases as a reason for bistable phase behavior of an lc side-chain polymethacrylate / S. Polushin, V. Rogozin, I. Beloborodov, E. Rjuntsev, M. Kozlovsky // Macromolecular rapid comm. – 2008. – V. 29. – №3. – P. 224-228.

131. De Gennes, P.G. The physics of liquid crystals / P.G.De Gennes, J.Prost - N.Y.: Oxford Univ. Press, 1993.

132.Coles, H.J. Laser and electric field induced birefringence studies on the cyanobiphenyl homologues / H.J. Coles // Molec. Crystals and Liquid Crystals. – 1978. – V. 49. – №3. – P. 67-74.

133.Ковшик, А.П. Оптическая анизотропия жидкокристаллических комплексов лантаноидов / А.П. Ковшик, Ю.Г. Галяметдинов Е.С. Крайнюков, С.А. Ковшик, А.А. Князев, , Е.И. Рюмцев // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116. – №1. – С. 61-61.

134.Sheng, P. Phase transition in surface-aligned nematic films / P. Sheng // Physical review letters. – 1976. – V. 37. – №16. – P. 1059.

135.Fish, J.M. Isotropic-to-nematic transition in confined liquid crystals: An essentially nonuniversal phenomenon / J.M. Fish, R.L. Vink // Physical Review E. – 2010. – V. 81. – №2. – P. 2175.

136.Кадкин, О.Н. Металломезогены: ретроспективный и перспективный взгляд / О.Н. Кадкин, Н.Е. Домрачева, И.В. Овчинников // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2015. – Т. 15. – №4. – P. 21-39.

137.Feng, J. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review / J. Feng, H. Zhang // Chem. society rev. – 2013. – V. 42. – №1. – P. 387-410.

138.Kalyani, N.T. Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs / N.T. Kalyani, S.J. Dhoble // Renewable and sustainable energy reviews. – 2015. – V. 44. – P. 319-347.

139.Xu, H. Electroluminescence from Eu (III) complexes / H. Xu, Q. Sun, Z. An, Y. Wei // Coord. Chem. rev. – 2015. – V. 293. – P. 228-249.

140.Mironov, V.S. Influence of crystal-field perturbations on the room-temperature magnetic anisotropy of lanthanide complexes / V.S. Mironov, Yu.G. Galyametdinov, A. Ceulemans, C. GorllerWalrand, K. Binnemans // Chemical physics letters. – 2001. – V. 345. – №1-2. – P. 132-140.

141.Mironov, V.S. Room-temperature magnetic anisotropy of lanthanide complexes: A model study for various coordination polyhedra / V.S. Mironov, Yu.G. Galyametdinov, A. Ceulemans, K. Binnemans // Thejournal of chemical physics. – 2002. – V. 116. – №11. – P. 4673-4685.

142.Ковшик, А.П. Оптическая анизотропия жидкокристаллических комплексов лантаноидов / А.П. Ковшик, Ю.Г. Галяметдинов, С.А. Ковшик, Е.С. Крайнюков, А.А. Князев, , Е.И. Рюмцев // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116. – №1. – С. 61-61.

143.Dzhabarov, V. Tris ( $\beta$ -diketonates) lanthanumnematicadducts / V. Dzhabarov, A.A. Knyazev, M.V. Strelkov, E.Y. Molostova, V.A. Schustov, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov // Liquid crystals. – 2010. – V. 37. – №3. – P. 285-291.

144.Sen, M.S. Birefringence and order parameter of some alkyl and alkoхуcyanobiphenyl liquid crystals / S. Sen, D.K. Mukherjee, P. Brahma, S.K. Roy, S.B. Roy // Molec.crystals and liq. crystals. – 1983. – V. 100. – №3-4. – P. 327-340.

145.Князев, А.А Полифункциональные лантаноидсодержащие жидкие кристаллы: молекулярное строение и физико-химические свойства: Докт. дис. / А.А. Князев. – Казань: КНИТУ, 2012. – 300 с.



## 6. ЛИОТРОПНЫЕ МЕЗОФАЗЫ ПРОИЗВОДНЫХ ЛАНТАНОИДОВ

### 6.1. Лиотропные металломезогены на основе неионного сурфактанта и нитратов лантаноидов<sup>37</sup>

Создания nanoорганизованных структур является актуальной задачей химии, химической инженерии, физики. Пристальное внимание к синтезу новых классов соединений с заданной архитектурой в молекулярном или нанометровом масштабе определяется их применением в различных областях биологии, химии, катализе, а также средствах оптических коммуникаций и устройствах молекулярной органической электроники[1].

В последние годы значительное развитие получило направление синтеза упорядоченных наноматериалов посредством самоорганизующихся процессов в лиотропных жидкокристаллических (ЛЖК) системах. Лиотропные мезофазы позволяют регулировать концентрацию, размеры и архитектуру коллоидных наночастиц в макромасштабах, в частности, путем их ориентации магнитным полем [2]. Nanoорганизация расположения ионов металла лиотропными мезофазами на основе амфифильных молекул дает уникальную возможность проектировать среды для заданных применений, через выбор полярных групп амфифильных молекул и растворителя. В данном случае ионы металла являются универсальными сборочными узлами, которые могут произвести оригинальную молекулярную архитектуру, трудно достижимую в органических системах и придать ряд новых свойств [3, 4].

Лиотропный мезоморфизм характерен для концентрированных систем неионогенный олигоэфир – соль переходного металла [5]. Мы сообщали о возникновении лиотропных мезофаз в температурном интервале 30-80°C в смесях трис(додецилсульфата) лантаноида(III) с водным раствором этиленгликоля. Результатом данного направления исследований может быть создание ориентированных плёнок с контролируемой концентрацией и способом расположения ионов. Такие среды важны, в частности, в оптоэлектронике одной из актуальных проблем которой является получение бездефектной оптической среды

---

<sup>37</sup> Доклады АН. Химия, 2005, Т. 401, №3, С. 352-356.

Н.М. Селиванова, В.С. Лобков, В.П. Барабанов, К.М. Салихов, В. Хаазе, Ю.Г. Галяметдинов



с одноосно ориентированными излучающими ионами. В случае лантаноидов такая среда будет обладать высоким дихроичным отношением, что приведет к повышению эффективности ее люминесценции.

В настоящей работе представлен новый способ получения лиотропных лантаноидсодержащих систем, существующем в широком температурном диапазоне, в том числе при температурах ниже комнатной, и исследование их мезоморфизма, а также оптических свойств в зависимости от способа их надмолекулярной организации.

Объектами исследования являлись бинарная система на основе неионогенного ПАВ монододецилового эфира декаэтиленгликоля  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$  ( $C_{12}EO_{10}$ ) и водного комплекса соли редкоземельного элемента:  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , а также тройная система  $(C_{12}EO_{10})/(Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)/(H_2O)$ . Структурные свойства ЛЖК систем, были изучены методами ИК-спектроскопии, политермической поляризационной микроскопии (ПОМ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа.

Исследуемая система, образующаяся при взаимодействии ПАВ  $C_{12}EO_{10}$  и соли металла  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , обладает веерной текстурой, характерной для гексагональной мезофазы (рис. 6.1). С помощью методов ПОМ и ДСК были установлены температуры фазовых переходов и области существования мезофаз, представленные в табл. 6.1.

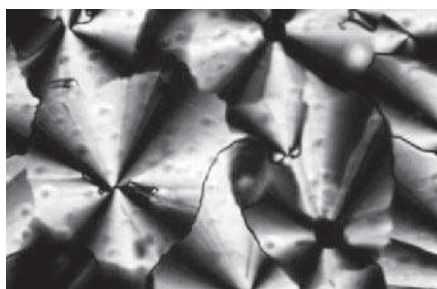


Рис.6.1. Веерная текстура гексагональной лиотропной жидкокристаллической фазы. Поляризационный микроскоп 96×

Следует отметить, что жидкокристаллическая фаза, образуемая из неионогенного ПАВ и соли редкоземельного металла, стабильна в широком интервале температур.

Тройная система, содержащая  $C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$  образует ЛЖК фазу при комнатной температуре при непосредственном смешении предварительно растворённых в воде компонентов. Полученная лиомезофаза стабильна в довольно широком интервале

температур (табл. 6.1,  $\Delta T$ , °C) и допускает существенные изменения содержания воды в системе (табл. 6.1, образцы №3-8).

Как видно из табл. 6.1, при увеличении содержания воды в системе наблюдается снижение температуры фазового перехода в изотропную жидкость.

Таблица 6.1

**Температурные интервалы существования гексагональной жидкокристаллической фазы в исследуемых системах**

№	Состав системы	Температура перехода в мезофазу, °C	Температура перехода в изотропную жидкость, °C	Температурный интервал существования мезофаз, T, °C
1	$C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-2.0	88.8	90.8
2	$C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/CH_3OH$	-3.5	54.3	57.8
3	$C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ , 30 мас. %	-4.0	89.7	93.7
4	$C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ , 50 мас. %	-5.8	84.3	90.1
5	$C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ , 60 мас. %	-3.8	81.4	85.2
6	$C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ , 65 мас. %	4.6	80.5	75.9
7	$C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ , 70 мас. %	6.0	76.2	70.2
8	$C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ , 80 мас. %	5.7	75.0	69.3
9	$C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ , 100 мас. %	6.5	73.0	66.5

ИК-спектроскопия использована для выяснения молекулярно-структурных изменений, происходящих в исследуемой системе образовании ЛЖК-фазы. Конформация полиэтиленоксида  $C_{12}EO_{10}$  при смешивании с водой или водным комплексом соли редкоземельного элемента изменяется вследствие появления водородных связей между полярной ЕО группой и молекулами воды. В ИК-спектре системы  $C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  имеется две области  $\nu_{OH}$  и  $\nu_{CO}$  колебаний, изменения которых по сравнению с таковыми свободного ПАВ указывают на возникновение водородных связей между молекулами ПАВ и воды, как координированной, так и свободной. На частотах  $3354\text{ см}^{-1}$  и  $3882\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения  $\nu_{OH}$  колебания, для бинарной системы и  $C_{12}EO_{10}$  соответственно. Полосы поглощения при  $1076\text{ см}^{-1}$  и  $1130\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к валентным колебаниям  $-CO$

группы, наблюдаются в системах  $C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и чистого  $C_{12}EO_{10}$ . В жидкокристаллической бинарной системе, содержащей аквакомплекс лантаноида, полоса поглощения ОН-группы сдвинута в область низких частот, по сравнению с индивидуальным ПАВ, что указывает на наличие в смеси более сильных водородных связей [6]. Четыре полосы в ИК-спектрах комплекса на частотах 1460, 1258, 1103, 844  $cm^{-1}$  отнесены к частоте валентных колебаний нитрогруппы (соответственно  $\nu_4$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_6$ ). Следует отметить, что характеристический пик при 1350  $cm^{-1}$  и широкая полоса поглощения свободного нитрат иона около 1460  $cm^{-1}$  указывают на существование в полученной системе двух видов нитрат-ионов: диссоциированный  $NO_3^-$  - свободный нитрат ион и ассоциированный  $NO_3^-$  - спаренный ион. С учетом этого можно предположить, что мезофаза формируется с участием молекул воды и частично связанных с ионами лантаноида нитрат ионов.

Гибкие полярные головные группы ПАВ, состоящие из повторяющихся оксиэтиленовых звеньев, координируются вокруг ионов европия (рис. 6.2 а).

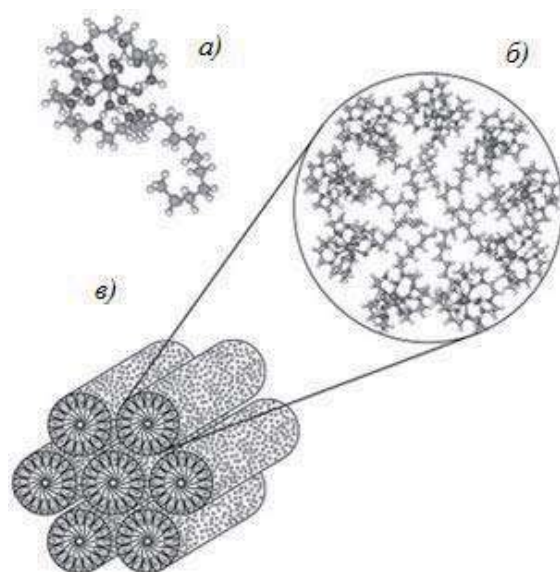


Рис. 6.2. Схематическое изображение образования гексагональной жидкокристаллической структуры: а) координация соли к ПАВ, б) образование мицеллы, в) надмолекулярная организация мицелл в гексагональной мезофазе

На надмолекулярном уровне, благодаря своей амфифильной природе молекулы ПАВ минимизируют поверхность неблагоприятного контакта своих гидрофобных радикалов с полярными гидрофильными головными группами соседних молекул ПАВ за счет образова-

ния анизотропной гексагональной структуры согласно схеме, представленной на рис. 6.2 в.

Рентгенофазовые исследования мезофазы бинарной системы (образец 1, табл. 6.1) позволили определить параметр ее элементарной ячейки  $a = 55.5 \text{ \AA}$  и межслоевое расстояние  $d = 44.4 \text{ \AA}$ , что согласуется с известными данными для 2D-гексагональной упаковки металлосодержащих лиотропных фаз [7]. Известное подобие физико-химических свойств лантаноидов позволяет утверждать, что аналогичные лиотропные мезофазы можно получить и для других ионов этой подгруппы. Самоорганизующиеся жидкокристаллические соединения рассматриваются как весьма перспективные для создания бездефектных оптических сред. В связи с этим представляет интерес взаимосвязь между интенсивностью люминесценции и ориентационной упорядоченностью лантаноидсодержащих мезофаз. Нами при температуре 298К были сняты спектры люминесценции ориентированного и неориентированного образцов. В спектре люминесценции (рис. 6.3) наблюдаются переходы между  $^5D_0$  возбужденным состоянием и различными J-уровнями в области основного терма  $^7F$ , с высоким отношением интенсивностей  $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  равным 16/1. Интенсивность излучения в ориентированном и, следовательно, “бездефектном” образце (рис. 6.3а), заметно выше таковой, по сравнению с образцом с неориентированной мезофазой (рис. 6.3б).

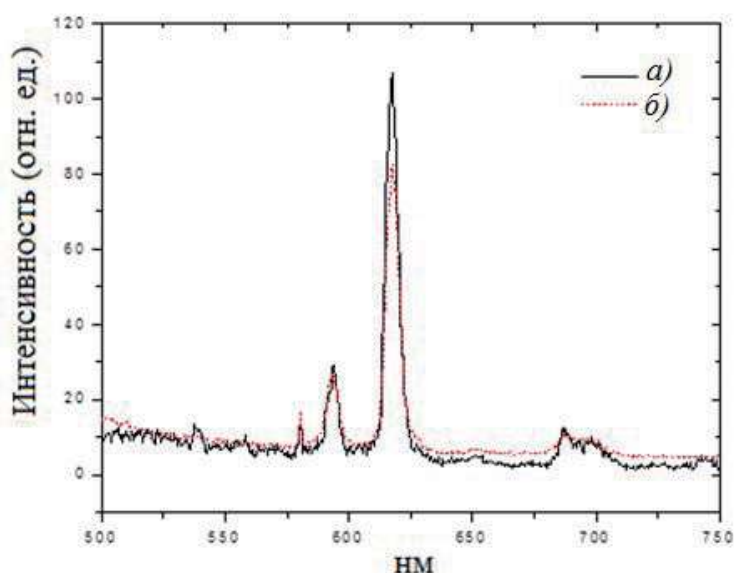


Рис. 6.3. Спектры люминесценции: а) образец с ориентированной мезофазой, б) образец с неориентированной мезофазой

Таким образом, в настоящем исследовании показана возможность надмолекулярной (2D) организации лантаноидов в лиотропные гексагональные мезофазы с помощью неионогенного ПАВ в широком интервале температур и концентраций.

Ориентация в макромасштабе лантаноидсодержащих мезофаз существенно повышает эффективность наблюдаемой люминесценции.

## **6.2. Роль иона лантаноида при мицеллообразовании и самоорганизации лиотропных жидкокристаллических систем<sup>38</sup>**

В настоящей работе представлены синтез и исследование фазового поведения лантаноидсодержащих лиотропных ЖК систем, а также изучение, предшествующего процессу самообразования мезофаз - мицеллярного поведения водных растворов монододецилового эфира декаэтиленгликоля в присутствии и отсутствии иона лантаноида. Методами тензиометрии и кондуктометрии определена величина ККМ. Показана хорошая корреляция двух методов определения ККМ.

Методом ПОМ установлено, что исследуемые системы формируют упорядоченные лиотропные мезофазы в концентрированных водных растворах. Определены параметры фазовых переходов в полученных системах. Установлен тип мезофазы, отнесенный к 2D-гексагональной надмолекулярной организации.

Известно, что при растворении в воде большинства детергентов, мыл и других ПАВ в определенном диапазоне концентраций и температур образуются лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) [8, 9]. В настоящее время повышенный интерес к лиотропным жидкокристаллическим системам обусловлен их разносторонним практическим применением в различных областях науки и техники. Процессы самоорганизации, сопровождающие формирование ЛЖК систем, используются при реализации стратегии синтеза наноматериалов с регулируемой архитектурой коллоидных наночастиц в макромасштабе. Такие наноструктуры служат шаблонами для мезоструктурных материалов, обладающих высокой селективной каталитической активностью [10], проводимостью [11], интересным магнитным поведением [12].

В биологическом аспекте ЛЖК служат модельными системами биологически релевантных систем, поскольку многие клеточные

---

<sup>38</sup> ЖФХ 2006, №4, С. 649-653.

Н.М. Селиванова, В.В. Осипова, Ю.Г. Галяметдинов



структуры обладают жидкокристаллическими свойствами. Лиотропные жидкие кристаллы образуют: ДНК, липиды, многие белки и полипептиды, нуклеиновые кислоты, полисахариды [13].

Известно, что при высоких концентрациях определенные мицеллярные агрегаты являются строительными блоками жидкокристаллических фаз [14]. Поэтому понимание процессов формирования и свойств мицелл обеспечивает хорошую основу для создания лиотропных жидких кристаллов.

Введение в мицеллярные системы иона металла служит дополнительным фактором, оказывающим большое влияние на процесс мицеллообразования и свойства лиотропной системы. Такой подход реализуется при создании нанокомпозитов, представляющих новый класс материалов с уникальными физическими свойствами [15].

Наличие определенного металла будет обуславливать магнитные, электрические, поляризационные и люминесцентные свойства наноматериала [16-18]. В этой связи, весьма привлекательными являются лантаноиды, благодаря уникальному сочетанию магнитных и оптических свойств. Однако, несмотря на большое число публикаций в области лиотропных металломезогенов, имеются всего несколько публикаций, в которых описаны лантаноидсодержащие лиотропные мезофазы [19].

В настоящей работе представлены синтез и исследование новых лантаноидсодержащих лиотропных ЖК систем, а также изучение, предшествующего процессу самообразования мезофаз - мицеллярного поведения водных растворов неионогенного ПАВ в присутствии и отсутствии иона лантаноида.

Согласно представлениям авторов [15] истинный раствор и процесс формирования лиомезофаз разделяет промежуточное явление мицеллообразование. Между кристаллической формой амфифильного вещества и его истинным раствором в воде существует ряд полиморфных мезофаз, которые в зависимости от содержания воды могут иметь ламеллярную, кубическую или гексагональную упаковку молекул.

Известно, что ассоциация ионов лантаноидов с поверхностно-активными веществами имеет сложный характер, поскольку сами ионы характеризуются высоким координационным числом и способность их к комплексообразованию будет зависеть от ионного радиуса лантаноида и природы органического лиганда [20].

С целью исследования влияния ионов  $\text{Ln(III)}$  на процесс мицеллообразования нами было проведено тензиометрические исследо-

вания двойной системы  $C_{12}EO_{10}:H_2O$ , в отсутствие ионов и тройных систем  $C_{12}EO_{10}:Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$ ,  $C_{12}EO_{10}:La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$ . На рис. 6.4 представлены изотермы поверхностного натяжения исследуемых систем. Анализ зависимостей показал, что в области низких концентраций имеется пологий участок, на котором в соответствии с уравнением Гиббса адсорбция дифильных молекул на межфазной границе возрастает с ростом концентрации. В верхней части рис. 6.4 продемонстрированы начальные участки кривых, отвечающие за области низких концентраций.

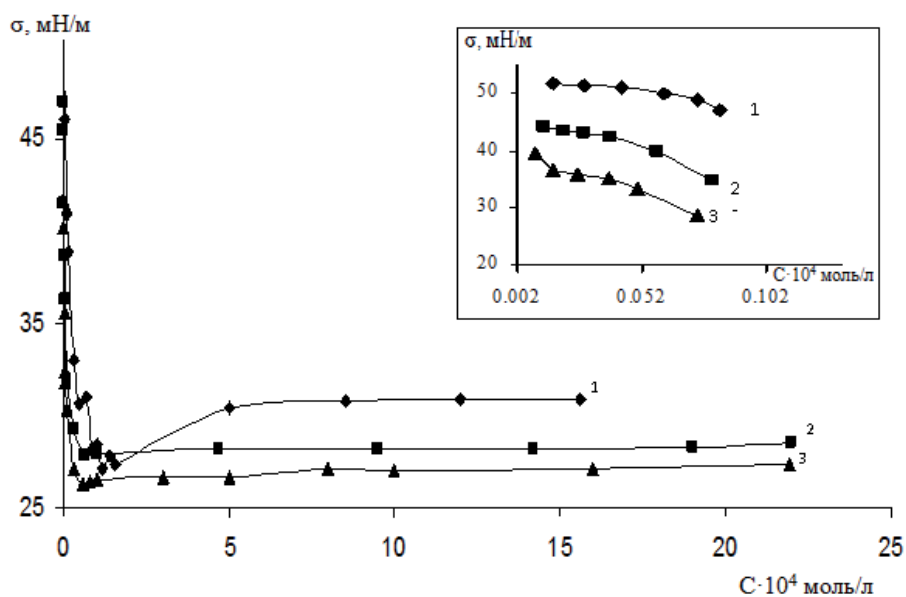


Рис. 6.4. Изотермы поверхностного натяжения для систем:  
1-  $C_{12}EO_{10}:H_2O$ ; 2-  $C_{12}EO_{10}:Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$ ;  
3-  $C_{12}EO_{10}:La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$

При определенной концентрации (для исследуемых систем в пределах  $0,66 \cdot 10^{-4}$ – $5,04 \cdot 10^{-4}$  моль/л) изотермы переходят в прямую с постоянным значением  $d\sigma/dc$ , т.е. адсорбция достигает постоянного и максимального значения. В этой области на межфазной границе формируется насыщенный мономолекулярный адсорбционный слой дифильных молекул  $C_{12}EO_{10}$ . При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в объеме раствора образуются мицеллы, которые поверхностно неактивны и не переходят в адсорбционные слои, что и обуславливает неизменность поверхностного натяжения. Следовательно, при концентрациях выше ККМ состав поверхностного адсорбционного слоя перестает меняться, что соответствует горизонтальному участку на изотерме.  $C \cdot 10^4$  моль/л.

Значение ККМ были определены по точке перелома на графиках зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации (рис. 6.5). В изученном интервале концентраций наблюдается характерный перегиб, соответствующий образованию смешанных агрегатов. Полученные результаты для системы  $C_{12}EO_{10}:H_2O$  согласуются с литературными данными [21]. В присутствие ионов лантаноидов ККМ сдвигается в область более низких концентраций, обуславливающих надмолекулярную организацию в лиотропную мезофазу (табл.6.2).

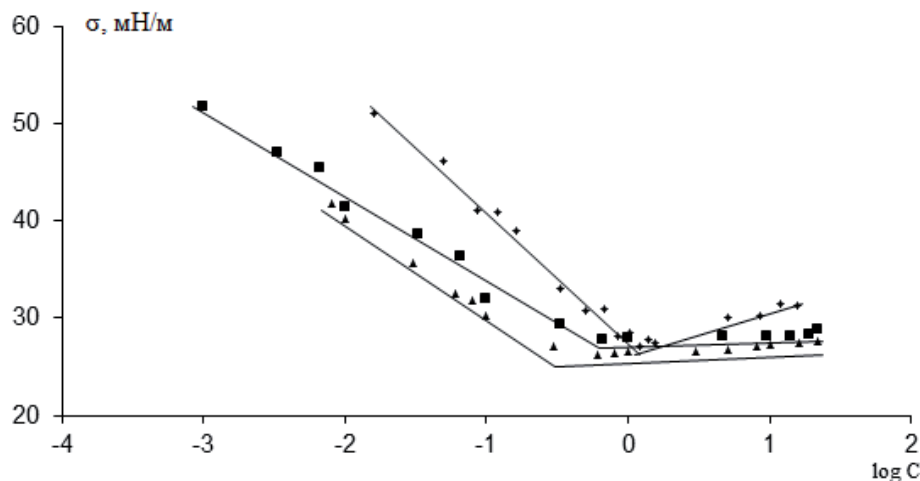


Рис. 6.5. Зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации: 1-  $C_{12}EO_{10}:H_2O$ ; 2-  $C_{12}EO_{10}:Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$ ; 3-  $C_{12}EO_{10}:La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$

Таблица 6.2

**Величины ККМ по данным тензиометрических и кондуктометрических исследований**

Состав системы	Значение ККМ по тензиометрическим данным, моль·л <sup>-1</sup>	Значение ККМ по кондуктометрическим данным, моль·л <sup>-1</sup>	Значение поверхностного натяжения, мН/м
$C_{12}EO_{10}:H_2O$	$0.92 \cdot 10^{-4}$	$0.91 \cdot 10^{-4}$	30.82
$C_{12}EO_{10}:Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$	$0.61 \cdot 10^{-4}$	$0.59 \cdot 10^{-4}$	28.19
$C_{12}EO_{10}:La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$	$0.31 \cdot 10^{-4}$	$0.32 \cdot 10^{-4}$	27.08

Полученные тензиометрическим методом данные, были подтверждены кондуктометрически. Кондуктометрическое исследование в широком интервале концентрации систем показало наличие перелома на графике зависимости специфической электропроводности от логарифма концентрации (рис. 6.6).

Известно, что значения ККМ, определенные кондуктометрически и тензиометрически, могут незначительно отличаться, в наших системах разница ККМ лежит в диапазоне  $\pm 0,02 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

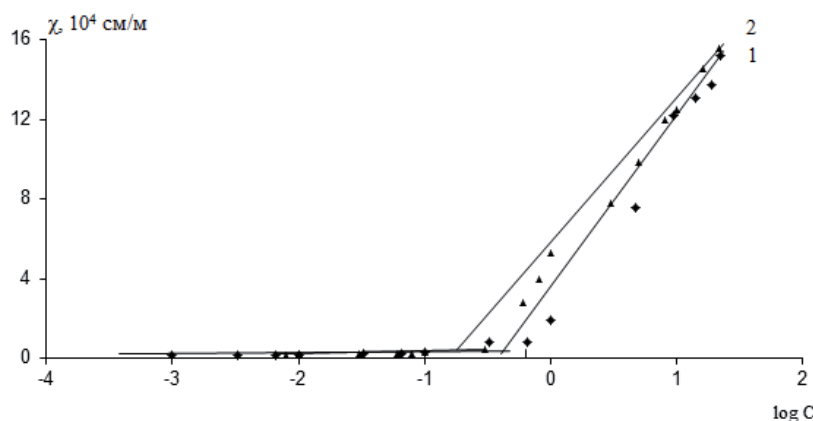


Рис. 6.6. Зависимость специфической электропроводности от логарифма концентрации: 1 -  $C_{12}EO_{10}:Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$ ; 2 -  $C_{12}EO_{10}:La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$

Согласно [22] мы предполагаем, что в нашем случае механизм мицеллообразования можно описать с применением фазовой теории, подтверждением которой являются два обстоятельства: постоянство концентрации молекулярно растворенного ПАВ выше ККМ и наличие в области ККМ резкого излома на кривых зависимости физико-химическое свойство – концентрация.

Являясь классическим ПАВ, монододециловый эфир декаэтиленгликоля значительно снижает величину поверхностного натяжения воды с 72.5 мН/м до 30.82 мН/м, что является следствием взаимодействий полярных оксиэтилированных групп и молекул воды. Раствор  $C_{12}EO_{10}$  в присутствии нитратов лантаноидов в большей степени проявляет поверхностно-активные свойства, т.е. величина  $\sigma$  снижается до 27.08 мН/м и соответственно значение ККМ [23].

Структурирование в молекулярно-организованных системах, базирующихся на ПАВ, есть последовательность комбинаций стерических эффектов и отталкивающих усилий. В жидком носителе, наличие компонента с молекулярной анизотропией, инициирует организацию

дифильных молекул в форме различных наноразмерных агрегатов. Для системы ПАВ–лантан, по данным ЯМР наблюдается заметное уширение резонансных линий протонов, указывающих на появление в системе механизмов релаксации, связанных с возникновением анизотропной структуры. Снижение величины ККМ в присутствии в растворе ПАВ ионов лантаноидов свидетельствует что, помимо дисперсионных взаимодействий большую роль играет электростатический фактор, поскольку трехвалентные ионы способны к ассоциации с мицеллами ПАВ, благодаря электростатическим взаимодействиям.

Сложный характер предполагаемых меж- и внутримолекулярных взаимодействий в трехкомпонентной системе можно интерпретировать только с использованием более тонкого исследования с применением ряда физических и физико-химических методов, что, безусловно, является предметом дальнейших исследований.

Способность образовывать лиотропную мезофазу, является интересным аспектом поведения ПАВ в растворах, имеющим важное практическое значение. В изотропной фазе, когда достигнута ККМ, молекулы ПАВ агрегируются в сферические мицеллы. При увеличении концентрации ПАВ в воде мицеллы растут, становятся анизометричными и способны формировать также трубчатые или дисковые агрегаты. Предполагается, что эти мицеллярные образования являются конструкционными узлами, как в изотропной фазе, так и в структуре лиотропной мезофазы [24].

В работе [21] нами была предпринята попытка определить роль иона металла в процессе формирования мезофазы. По данным ИК-спектроскопии было установлено, что в основе лежат молекулярно-структурные изменения, происходящие в исследуемой системе при образовании ЛЖК фазы за счет водородных связей, а также изменения конформации гибких полярных оксиэтиленовых групп при координации ионом лантаноида.

В данном разделе работы, представлено исследование возможного лиомезоморфизма систем, априори способных, как было показано выше, к формированию мицеллярных агрегатов.

Методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) была изучена бинарная система  $C_{12}EO_{10}:H_2O$ . При исследовании в поляризованном свете тонкого слоя образца, наблюдалась текстура веерного типа (рис. 6.7), что позволяет охарактеризовать наблюдаемую организацию мицелл в мезофазе как гексагональную. Температуры фазовых переходов и области существования мезофазы представ-



лены на фазовой диаграмме (рис. 6.8). Формирование лиотропного жидкого кристалла (LLC) происходит в диапазоне концентраций от 38 до 78 %масс. ПАВ. При 50 %масс.наблюдается максимальный интервал существования мезофазы -  $\Delta T=60^{\circ}\text{C}$ . Воспроизводимость данных после проведения нескольких циклов нагрева и охлаждения свидетельствует о стабильности систем.

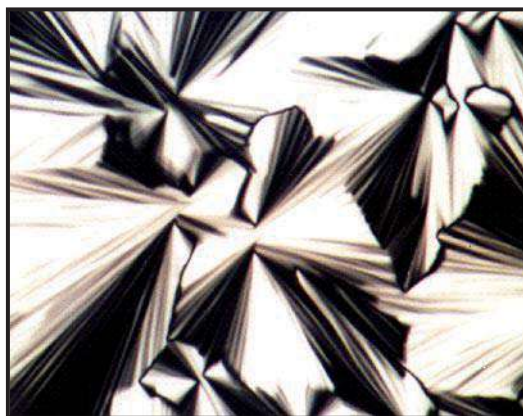


Рис. 6.7. Веерная текстура гексагональной лиотропной мезофазы.  
Поляризационный микроскоп  $\times 96$

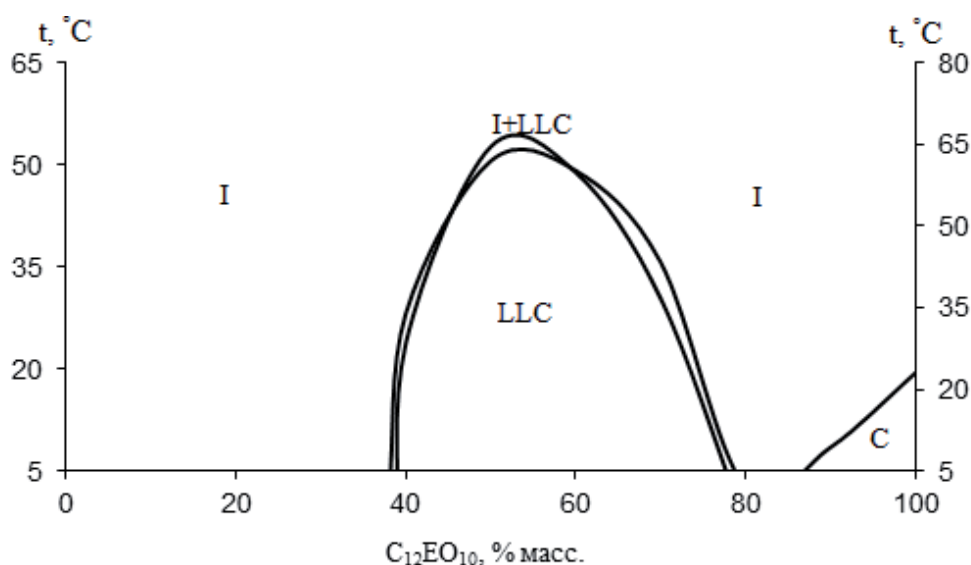


Рис. 6.8. Фазовая диаграмма системы  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}:\text{H}_2\text{O}$

При достижении высоких концентраций (более 80 %масс.) наблюдается область кристаллического состояния (C), с низкой температурой перехода в изотропную жидкость (I) (для 90 %масс. - 9,8  $^{\circ}\text{C}$ ). При 100 %масс. температура фазового перехода составляет 23,2  $^{\circ}\text{C}$ .

Поляризационные исследования тройных систем в присутствии ионов лантаноидов также показали наличие сред, обладающих лио-

тропным мезоморфизмом. Фазовые диаграммы тройных систем  $C_{12}EO_{10}:La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$  и  $C_{12}EO_{10}:Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$  представлены на рис. 6.9 и 6.10.

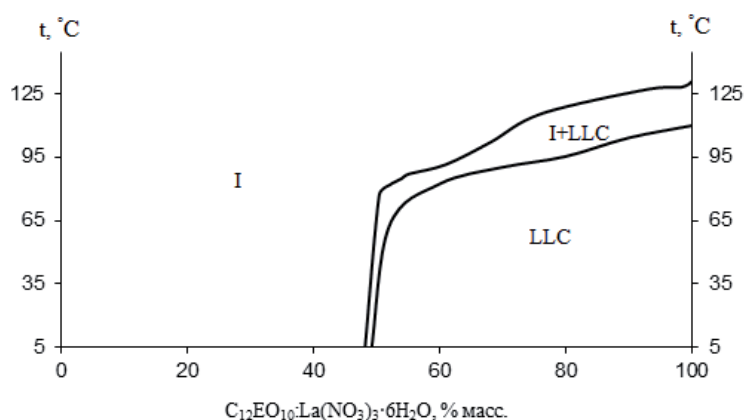


Рис.6.9. Фазовая диаграмма системы  $C_{12}EO_{10}:La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$

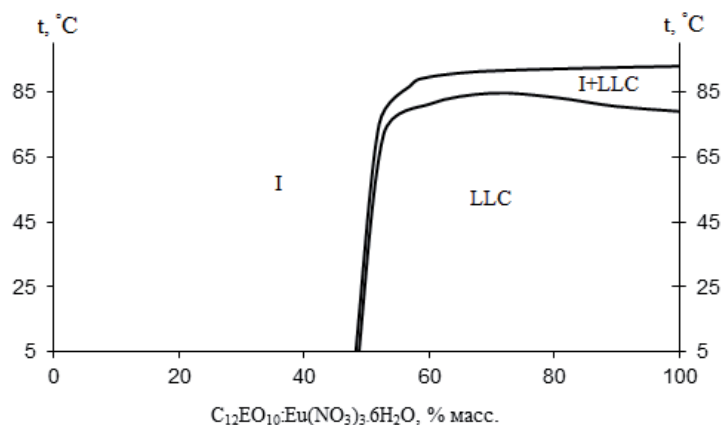


Рис.6.10. Фазовая диаграмма системы  $C_{12}EO_{10}:Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$

Формирование мезофазы происходит практически независимо от типа иона лантаноида, в близких концентрационных пределах: для  $C_{12}EO_{10}:Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$  – 51.2% масс.,  $C_{12}EO_{10}:La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$  – 50.4 % масс.

При увеличении концентрации наблюдается постепенный рост температуры фазового перехода в изотропную жидкость, системы становятся более термостабильными. Максимальный интервал существования мезофазы в обоих случаях наблюдается в бинарных системах в отсутствии воды. Причем для системы  $C_{12}EO_{10}:La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  характерна наиболее высокая температура перехода в изотропную фазу  $T=127.9^\circ C$ , и соответственно максимальная область существования мезофазы  $\Delta T=122.9^\circ C$ .

Для лантаноидсодержащих систем характерна, наблюдаемая в поляризационном свете, веерная текстура, отнесенная нами к 2D-гексагональной мезофазе. Согласно данным рентгеновской дифракции в малых углах для образца  $C_{12}EO_{10}:Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O:H_2O$  (60 %масс.) значения параметров гексагональной симметрии составляют:  $d = 55,5 \text{ \AA}$ ,  $a = 64,08 \text{ \AA}$ , что согласуется с известными величинами для 2D-гексагональной упаковки металлсодержащих лиотропных фаз [25]. Известное подобие физико-химических свойств лантаноидов позволяет утверждать, что аналогичные лиотропные мезофазы можно получить и для других ионов этой подгруппы.

Таким образом, исследованы поверхностно-активные эффекты водных растворов, мицеллярных предшественников ЖК систем. Установлено, что введение иона металла снижает ККМ и облегчает возможность самоорганизации в лиотропные мезофазы систем амфифильных веществ и нитратов лантаноидов. Показано образование гексагональной мезофазы, найдены геометрические параметры и установлены концентрационные и температурные диапазоны существования.

### **6.3. Самодиффузия в лантансодержащей системе на основе неионного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях по данным ЯМР<sup>39</sup>**

Проведено исследование молекулярной самоорганизации в системе на основе неионогенного поверхностно активного вещества – монододецилового эфира декаэтиленгликоля – и нитрата лантана в водном растворе и в ЖК состоянии. Методом ЯМР  $^1H$  высокого разрешения с импульсным градиентом магнитного поля охарактеризованы молекулярное движение и фазовые превращения в системе.

Исследованию структурных и фазовых свойств лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) в настоящее время уделяется большое внимание, многочисленный экспериментальный и теоретический материал обобщен в обзорах и монографиях [26-30]. Широкое изучение фундаментальных аспектов обусловлено разносторонним практическим применением лиотропных систем. Металлсодержащие ЛЖК широко используются в темплатном синтезе наноматериалов, биотех-

---

<sup>39</sup>Изв. РАН. Сер.хим., 2008, №3, С.495-498

Н.М. Селиванова, О. И. Гнездилов, А.Б. Конов, Ю.Ф. Зувев, Ю.Г. Галяметдинов

нологии, нанокатализе, молекулярной оптоэлектронике [31-37]. Особое значение в ряду исследованных металлов имеют лантаноиды, обладающие уникальными физическими свойствами [38]. Ионы  $\text{Eu(III)}$ ,  $\text{Tr(III)}$ ,  $\text{Tm(III)}$  проявляют интенсивную фото- и электролюминесценцию в разных областях спектра, и их включение в структуру ЖК делает его люминесцентным материалом, что дает возможность их потенциального использования в жидкокристаллических дисплеях [39]. Некоторые трехвалентные ионы лантаноидов являются парамагнетиками, обладают высоким магнитным моментом и анизотропией магнитной восприимчивости, что обуславливает возможность их ориентации в магнитных полях [40]. В определенных системах ионы лантаноидов проявляют сильные каталитические эффекты [41, 42]. Однако, несмотря на повышенный интерес к лиотропным металло-мезогенам количество работ, посвященных лантаноидсодержащим лиотропным системам, достаточно ограничено [43-46].

Значительная часть мезоморфных лиофаз представляет собой супрамолекулярные ассоциаты, созданные на основе сферических, цилиндрических или пластинчатых мицелл, образованных молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Их фазовое состояние и поведение в большой степени определяются строением этих структурных элементов. Поэтому в контексте изучения свойств ЛЖК уделяют определенное внимание исследованию мицеллярной самоорганизации молекул ПАВ [47-49]. При изучении структуры и фазовых трансформаций мицеллярных систем и мезофаз весьма информативным является метод ядерного магнитного резонанса в его различных модификациях [50-52]. Ранее в работе [46] нами были определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ), идентифицирован гексагональный тип мезофазы и построены изобарные диаграммы фазового состояния для бинарных  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}\text{--H}_2\text{O}$  и тройных  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}\text{--La(NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O--H}_2\text{O}$  систем. Данная работа является продолжением наших исследований лантаноидсодержащих ЛЖК, в которой, используя  $^1\text{H}$  ЯМР высокого разрешения и технику импульсного градиента магнитного поля, изучено молекулярное движение в мицеллярном растворе и ЖК состоянии.

Коммерческими продуктами являлись: монододециловый эфир декаэтиленгликоля  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{10}\text{H(C}_{12}\text{EO}_{10})$  и кристаллогидрат нитрата лантана  $\text{La(NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{La(III)}$ ). Мицеллярные растворы готовили на бидистиллированной воде, мольное соотношение  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}\text{--Ln(NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  поддерживалось постоянным и составляло

0.5. Мицеллярные растворы исследовались в диапазоне концентраций  $10^{-5} - 10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup> при температуре 298 К. Синтез лиотропной ЖК системы C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>-La(III)-H<sub>2</sub>O (10 % масс. H<sub>2</sub>O) проводился по разработанной ранее методике [46]. Исследования выполнены в температурном интервале 300 – 375 К.

Сравнительный анализ протонных спектров ЯМР мицеллярных растворов C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> и C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>-La(III) (табл. 6.3) показал, что присутствие лантана приводит к смещению химических сдвигов резонансных сигналов в сторону сильного поля. Наблюдаемые изменения обусловлены комплексообразованием неподеленных электронных пар атомов кислорода, входящих в состав оксиэтилированных групп органического лиганда, с незаполненной 4d-орбиталью иона La(III). Эти данные не противоречат выводам, сделанными в работе.

Таблица 6.3

**Химические сдвиги протонов различных групп C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> и C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>-La(III) в водном растворе С<sub>ПАВ</sub> 1·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>. Эталон ТМС**

	Химический сдвиг в системе C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> -H <sub>2</sub> O, м.д.	Химический сдвиг в системе C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> -La(III) -H <sub>2</sub> O, м.д.
CH <sub>3</sub>	0.821	0.741
(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	1.236	1.145
CH <sub>2</sub>	1.534	1.426
CH <sub>2</sub> O	3.401	3.307
(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>10</sub>	3.646	3.554

Концентрационные зависимости КСД для бинарной C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>O и тройной C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>-La(III)-H<sub>2</sub>O систем, представленные на рис. 6.11, типичны для растворов ПАВ [30].

Согласно модели двух состояний, наиболее часто используемой для анализа данных ЯМР-самодиффузии в мицеллярных растворах [53,54], молекулы ПАВ могут находиться либо в мономерном, либо в мицеллярном состояниях. При концентрации гораздо ниже ККМ молекулы в растворе присутствуют преимущественно в виде мономеров. При увеличении концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования ( $9.1 \cdot 10^{-5}$  моль л<sup>-1</sup> для C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> [46]) на фоне сво-



бодных молекул в системе начинают формироваться мицеллы, доля которых растет с увеличением брутто-концентрации ПАВ.

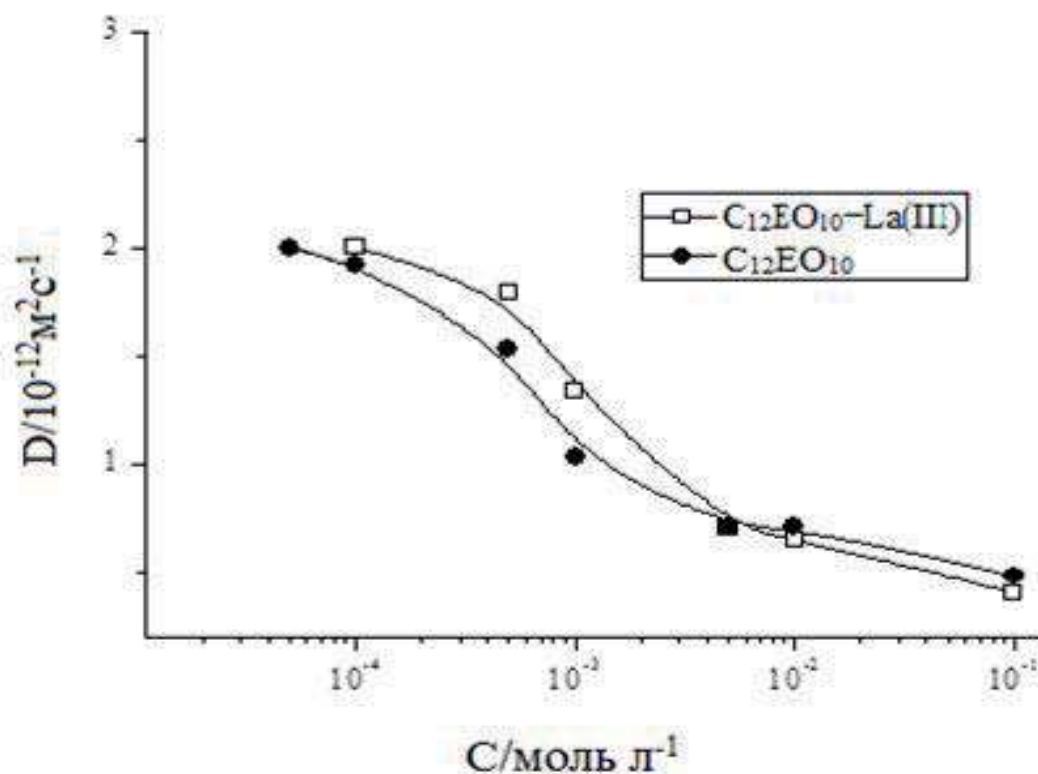


Рис. 6.11. Концентрационные зависимости КСД  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  и  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}\text{-La(III)}$  в водном растворе

Диффузионное поведение ПАВ в обеих исследованных системах незначительно отличается друг от друга и дает близкие значения среднего гидродинамического радиуса мицелл 3.1 – 3.3 нм, которые были определены в соответствии с уравнением Стокса-Эйнштейна по значению КСД при концентрации ПАВ 0.01 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .

Для лиотропной ЖК системы  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}\text{-La(III)-H}_2\text{O}$  по данным ПОМ в поляризованном свете наблюдается текстура веерного типа (рис. 6.12 б), что характерно для гексагональной упаковки молекул. Фазовый переход кристалл – мезофаза происходит при  $T = 281$  К, начало фазового перехода в изотропную жидкость  $T = 357$  К (рис. 6.12 в), а полный переход в изотропное состояние происходит при  $T = 370$  К, таким образом интервал существования мезофазы составляет  $\Delta T = 89$  К.

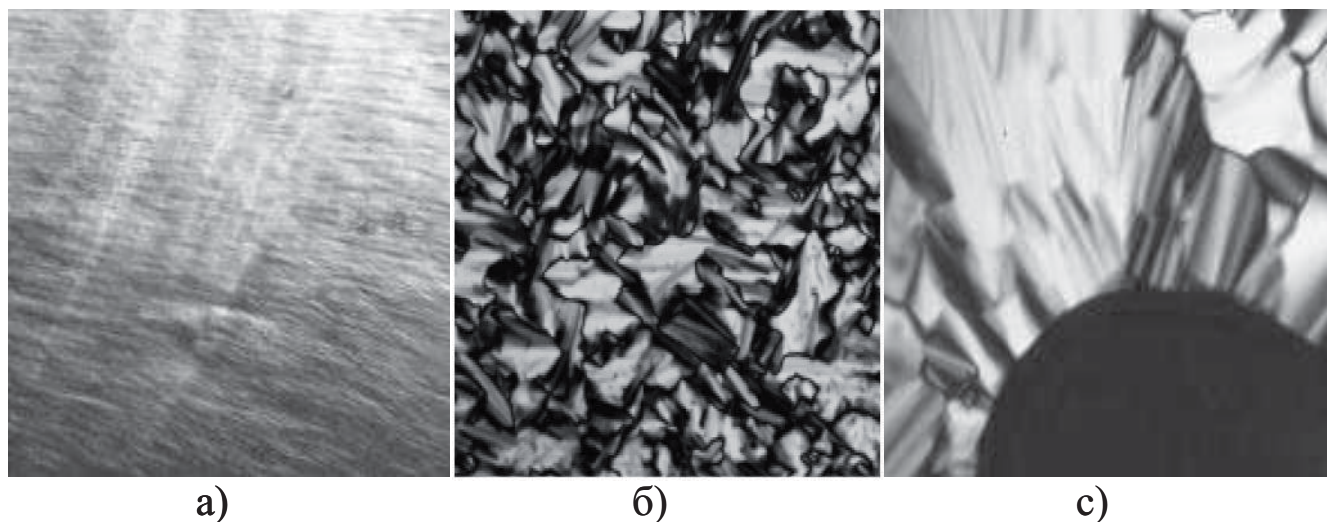


Рис. 6.12. Данные ПОМ: лиотропная жидкокристаллическая фаза: а) при  $T=298$  К, б) при  $T=320$  К, в) при  $T=360$  К (тёмная область соответствует изотропному расплаву)

Анализ диффузионных данных для данной системы проводился в рамках следующих приближений. В неориентированных специальными способами жидких кристаллах, где достаточно большие области с локальной симметрией молекул случайно ориентированы друг относительно друга, форма диффузионных спадов (зависимостей интенсивности резонансного сигнала от величины градиентного импульса) является сложной, что является следствием анизотропного характера диффузии [55]. В этом случае, если не применять специально разработанных для таких систем подходов [56] и не делать попыток получить информацию о геометрии трехмерной архитектуры в образце, для анализа структурных изменений при фазовых переходах вполне адекватным является определение среднего КСД по наклону касательной к начальному участку диффузионного спада [57]. Полученные значения КСД ПАВ приведены в аррениусовских координатах на рис. 6.13.

На температурной зависимости КСД ПАВ отчетливо прослеживается переход от мезофазы к изотропному состоянию системы в области  $357 - 370$  К. В мезофазе диффузия молекул ПАВ характеризуется энергией активации  $24 - 26$  кДж·моль<sup>-1</sup>, что вполне допустимо для молекулярной диффузии аксиально ориентированных молекул ПАВ вдоль длинной оси цилиндрических агрегатов, формирующих гексагональную фазу.

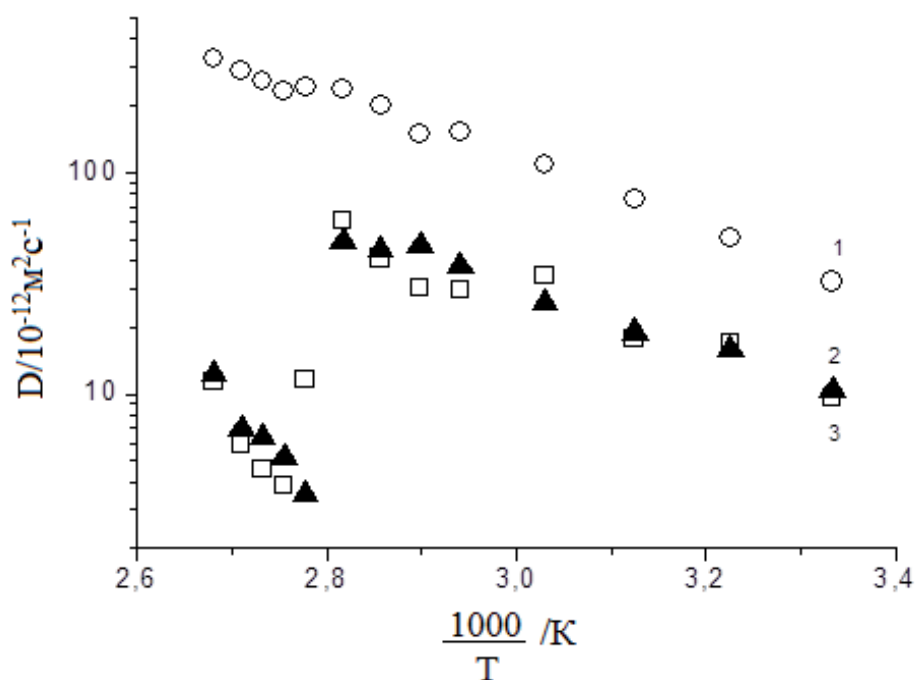


Рис. 6.13. Температурная зависимость КСД воды (1○) и ПАВ для лиотропной жидкокристаллической системы  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}\text{--La(III)--H}_2\text{O}$ . КСД ПАВ определены на сигналах протонов алкильного (2▲) и оксиэтиленового (3□) фрагментов

При переходе в изотропную фазу, исследуемую систему можно рассматривать как концентрированную неупорядоченную среду, в которой для диффузии молекулы требуется больше энергии из-за стерических ограничений. В результате наблюдается трехкратное увеличение энергии активации диффузионного движения молекул ПАВ ( $100 - 120 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Температурная зависимость КСД воды менее чувствительна к фазовому переходу. Несмотря на то, что в области перехода наблюдается некоторое нарушение монотонности температурного хода КСД воды, для обеих фаз энергия активации имеет близкие значения ( $31 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для мезофазы и  $39 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  для изотропного состояния). Более высокие по сравнению с ПАВ значения КСД воды свидетельствуют, что она может находиться и в относительно свободном состоянии даже в мезофазе. Моноэкспоненциальность диффузионного спада интенсивности резонансной линии протонов воды в динамическом диапазоне в два порядка свидетельствует о достаточно быстром, в масштабе времен эксперимента ЯМР, обмене воды между различными состояниями. При этом КСД воды отражает средневзвешенное значение энергии активации диффузионного движения

воды в различных состояниях, что сглаживает переходную область. Вместе с тем фазовый переход хорошо прослеживается по виду и положению резонансных сигналов протонов воды на частотной шкале при переходе в изотропное состояние (рис. 6.14).

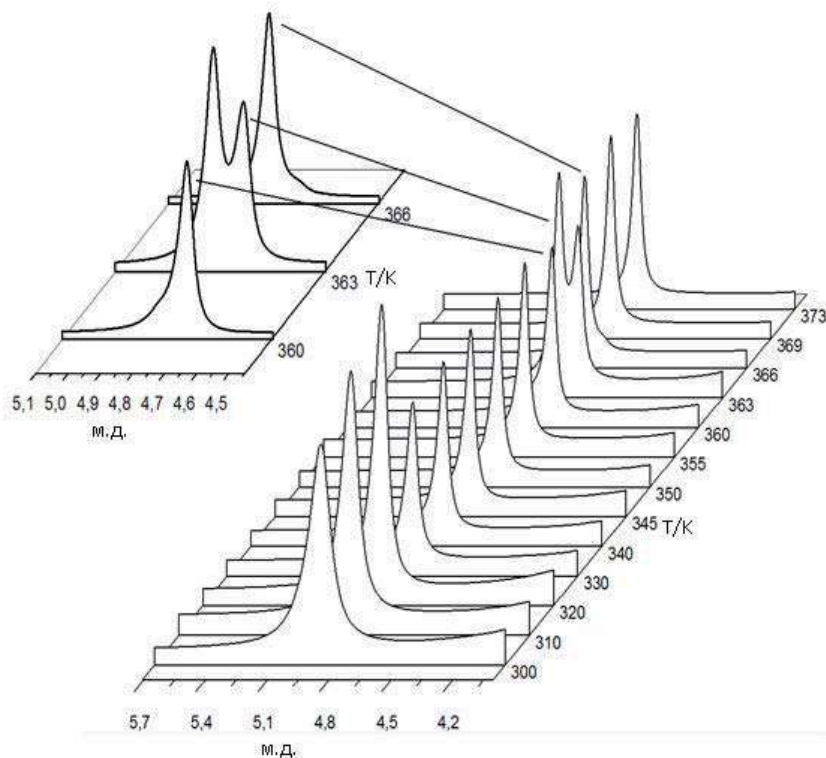


Рис. 6.14.Резонансная линия протонов воды в системе  $C_{12}EO_{10}$ –La(III)–H<sub>2</sub>O (10 % масс. H<sub>2</sub>O)

В переходной области из мезофазы в изотропную фазу наблюдается последовательный переход воды в состояние, которое характеризуется сдвигом резонансного сигнала ее протонов в область слабого поля. Противоположный эффект наблюдался при сравнении мицеллярных растворов  $C_{12}EO_{10}$  в присутствии лантана, обусловленный его координирующим действием. Очевидно, что с увеличением температуры происходит нарушение координации в системе металл – ПАВ.

Таким образом, исследование самодиффузии в изотропном растворе показало близость характера молекулярного движения в системах ПАВ-вода и ПАВ – La(III) – вода. Температурная зависимость КСД в лиотропной ЖК системе ПАВ – La(III) – вода характеризуется резким изменением молекулярной диффузии в области фазового перехода мезофаза – изотропная жидкость и сопровождается изменением состояния воды.

#### 6.4. Новый жидкокристаллический комплекс $C_{12}DMAO/La(III)$ , обладающий нематической фазой<sup>40</sup>

Представлены результаты получения новых лиотропных лантан-содержащих жидкокристаллических систем, обладающих нематической фазой на основе цвиттер-ионного ПАВ - N,N-диметилдодециламиноксида ( $C_{12}DMAO$ ) в водно-декальнольной среде. Построены фазовые диаграммы состояния, по данным ИК-спектроскопии изучено строение жидкокристаллического комплекса  $C_{12}DMAO/La(III)$ .

Лиотропные жидкокристаллические системы привлекают большой интерес благодаря применению в различных областях науки и техники. Благодаря не сложному синтезу и присущей им природе самообразования, такие системы используются в качестве гибких темплатов для синтеза различных нанообъектов с контролируемой геометрией и размером, создания упорядоченных и ориентированных массивов [58-63]. В этом плане наибольший интерес представляют нематические жидкокристаллические фазы (НЖК). Благодаря низкой вязкости и высокой степени ориентационного порядка они способны к ориентации слабыми внешними полями [64], что делает их привлекательными для применения в различных устройствах молекулярной оптоэлектроники. Присутствие в НЖК иона металла расширяет диапазон применения, придавая и улучшая магнитные, электрические и оптические свойства систем [65]. В этом аспекте привлекательны ионы лантаноидов [66], поскольку их жидко-кристаллические комплексы обладают высокой величиной магнитной анизотропии и эффективной поляризованной люминесценцией [67, 68]. Среди многообразия лиотропных нематических фаз нет данных по синтезу лантаноидсодержащих нематогенов. В связи с этим целью данной работы было получение нематических лиотропных жидкокристаллических систем на основе ионов лантаноидов, изучение их мезогенных свойств и установления характера формирования НЖК комплекса.

На рис. 6.15 представлены фазовые диаграммы состояния многокомпонентных систем. По данным поляризационной оптической микроскопии определены концентрационные и температурные диапазоны существования лиотропных систем.

---

<sup>40</sup>Известия РАН, Серия химическая, 2010, №2, С. 459-462

Н.М. Селиванова, А.И. Галева, А.Е. Вандюков, Ю.Г. Галяметдинов



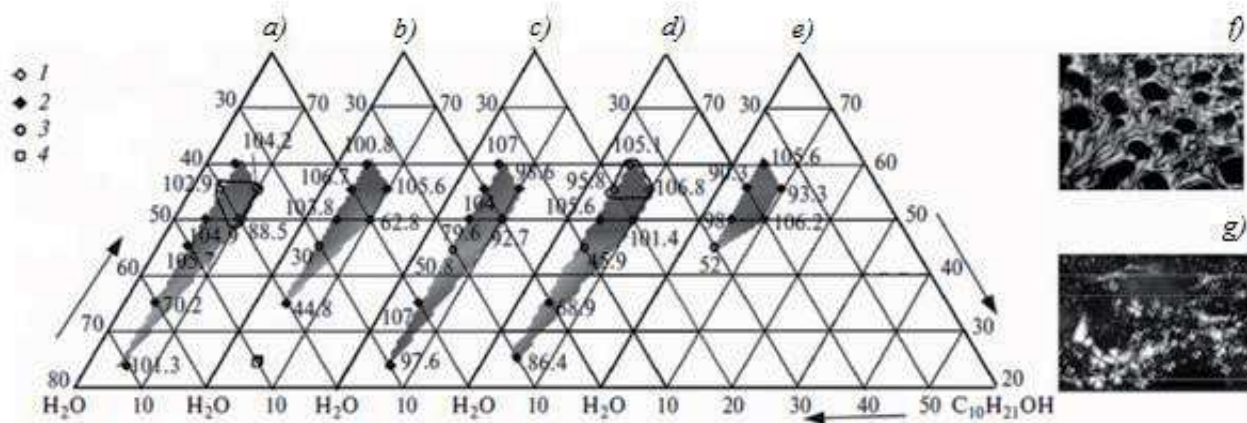


Рис. 6.15. Фазовые диаграммы состояния многокомпонентных систем при соотношении  $C_{12}DMAO:La(III) = 1:1$  а),  $2:1$  б),  $3:1$  в),  $4:1$  г) и  $7:1$  е).

Типы лиотропных жидкокристаллических фаз:

гексагональная (1), ламеллярная (2), нематическая (3) и кристаллическая (4). Шлирен текстура лиотропной нематической мезофазы ф) и текстура ламеллярной лиотропной мезофазы г) (поляризационный микроскоп,  $\times 96$ )

В зависимости от мольного соотношения ПАВ:La в различных концентрационных пределах образуются различные типы лиотропных ЖК фаз: гексагональная, ламеллярная и нематическая. В отличие от гексагональной мезофазы, формируемой при всех исследуемых мольных соотношениях, ламеллярная фаза наблюдается в системах при соотношении ПАВ:La 1:1 и 4:1 в областях с высоким содержанием комплекса (50-60% масс.) и содержанием воды (35-49 % масс.). Образование лиотропной нематической мезофазы происходит при следующей концентрации компонентов: 45% масс.  $C_{12}DMAO:La(III)$ , 50% масс.  $H_2O$ , 5% мас.  $C_{10}H_{21}OH$ . В поляризационном свете наблюдалась шлирен текстура характерная для нематической фазы (рис. 6.15). Анализ фазового поведения полученных НЖК систем показал, что данные фазы формируются при мольном соотношении ПАВ:La - 2:1, 3:1, 4:1, 7:1. В отличие от высокотемпературных металл-содержащих термотропных нематиков, исследуемые лиотропные нематические фазы существуют уже при  $T = 15^\circ C$ , включая комнатный диапазон и выше (табл. 6.4). При увеличении содержания ПАВ в системе наблюдается повышение температуры фазового перехода в изотропную жидкость. Неизменность температуры фазового перехода нематик (N)→изотропная жидкость (I) при нескольких циклах нагрева и охлаждения свидетельствовала о стабильности системы.

Таблица 6.4

**Типы и температуры фазовых переходов при различных мольных соотношениях ПАВ:La**

Мольное отношение ПАВ: La	Типы и температуры фазовых переходов		
2:1	Cr $\rightarrow$ N 5°C	N $\rightarrow$ NI 28°C	NI $\rightarrow$ I 30°C
3:1	Cr $\rightarrow$ N 5°C	N $\rightarrow$ NI 48.6°C	NI $\rightarrow$ I 50.8°C
4:1	Cr $\rightarrow$ N 5°C	N $\rightarrow$ NI 43.8°C	NI $\rightarrow$ I 45.9°C
7:1	Cr $\rightarrow$ N 5°C	N $\rightarrow$ NI 50°C	NI $\rightarrow$ I 52°C

Для получения информации относительно строения комплекса, образующегося при формировании лиотропной нематической мезофазы и выявления молекулярно-структурных изменений, происходящих при этом, использовался метод ИК-спектроскопии.

Сравнительный анализ спектров поглощения индивидуального ПАВ и ЖК системы  $C_{12}DMAO:La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  (рис.6.16) показал появление широкого плеча в области валентных колебаний ОН-групп ( $3600-3000\text{ см}^{-1}$ ), обусловленного присутствием водородных связей в ЖК системе.

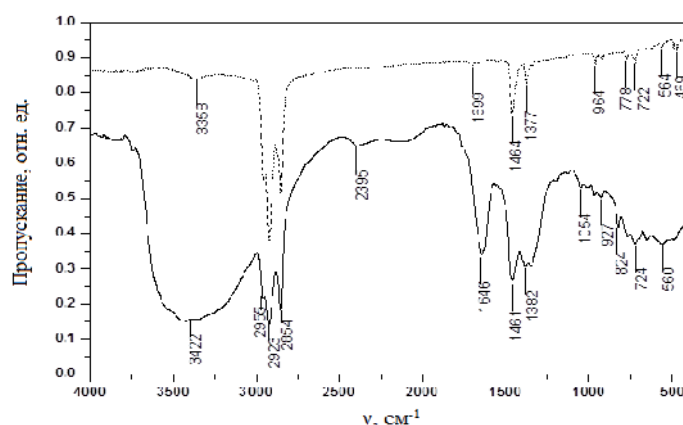


Рис. 6.16. ИК-спектр: -  $C_{12}DMAO$  и  
-  $C_{12}DMAO:La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  (соотношение ПАВ: La 3:1)

Интенсивные полосы поглощения при  $2955$ ,  $2923$ ,  $2854\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к валентным колебаниям  $CH_3$ -,  $CH_2$ - групп не претерпевают изменений, так как не участвуют в комплексообразовании. Соглас-

но [69] по виду спектра  $C_{12}$ DMAO в области 2300–2750, 1550-1800, 950-970  $cm^{-1}$  можно судить о протонированной или депротонированной форме молекулы ПАВ. Отсутствие поглощения в данном диапазоне и слабая полоса при 1699  $cm^{-1}$ , свидетельствует о нахождении аминоксида в депротонированной форме.

В ЖК системе появляется полоса поглощения при 2395  $cm^{-1}$ , а смещение полосы поглощения N,N-диметилдодециламиноксида, характерной для  $\nu(N \rightarrow O)$  от 964  $cm^{-1}$  к 927  $cm^{-1}$  в комплексе подтверждает протонированную форму аминоксида. Это может свидетельствовать о том, что OH-группа ПАВ ( $-N^+ \rightarrow OH \dots O-La$ ) формирует водородную связь при образовании комплекса с ионом La(III) в водно – деканольной среде. Сравнительный анализ спектров ЖК системы и соли  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  показал, что при частотах 1646  $cm^{-1}$  и 1647  $cm^{-1}$  соответственно наблюдаются антисимметричные колебания  $O-NO_2^-$ . В спектре ЖК системы  $C_{12}$ DMAO:La(III)/ $H_2O$ / $C_{10}H_{21}OH$  полосы при 1464  $cm^{-1}$  и 1054  $cm^{-1}$  свидетельствуют о колебаниях связанной нитрогруппы. В области частот 1410-1340 и 860-800  $cm^{-1}$  зафиксированы полосы поглощения при 1382  $cm^{-1}$  и 824  $cm^{-1}$ , которые можно интерпретировать как характеристические колебания свободного  $NO_3^-$  иона [70]. Следовательно, при образовании металлокомплекса в системе сосуществует два вида нитрат ионов: диссоциированный - нитрат ион свободный  $NO_3^-$  и ассоциированный  $NO_3^{3-}$ , бидентантно связанный с ионом лантана. Для установления характера изменения координационного узла иона лантана были проведены исследования в низкочастотной области 600-150  $cm^{-1}$  (рис. 6.17.).

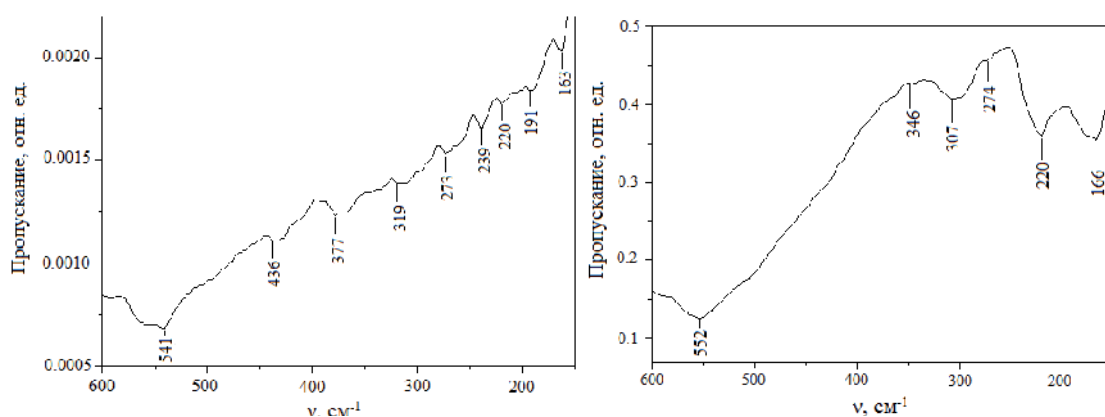


Рис. 6.17. ИК-спектры-  $C_{12}$ DMAO и  $-C_{12}$ DMAO:La(III)/ $H_2O$ / $C_{10}H_{21}OH$  (соотношение ПАВ: La 3:1) в низкочастотной области

Полосы при  $541\text{ см}^{-1}$  в жидкокристаллическом комплексе и  $552\text{ см}^{-1}$  в  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  характерны вибрационным колебаниям кристаллизационной воды. В спектре  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  полосы поглощения  $319\text{ см}^{-1}$ ,  $220\text{ см}^{-1}$  обусловлены колебаниями связи  $\text{La}-\text{O}$  [71]. В ЖК системе  $\text{C}_{12}\text{DMAO}:\text{La}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$  наблюдается сдвиг полосы к  $307\text{ см}^{-1}$ , полоса поглощения при частоте  $220\text{ см}^{-1}$  сохраняется, но ее интенсивность незначительно меняется. Появление новой полосы  $239\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о координации ионом лантана кислорода аминоксида.

Таким образом, установлены области самоорганизации нематических лантансодержащих лиотропных систем: определены концентрационные пределы, температуры фазовых переходов и типы мезофаз. По данным ИК-спектроскопии определено строение ЖК комплекса  $\text{C}_{12}\text{DMAO}:\text{La}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ , который формируется посредством межмолекулярных водородных взаимодействий координирующих ионов с кислородами молекул цвиттер-ионного ПАВ, при этом в координационной сфере присутствует вода и бидентантно связанная нитрогруппа.

### **6.5. Фазовое поведение самоорганизующейся системы на основе монододецилового эфира декаэтиленгликоля в водно – деканольной среде<sup>41</sup>**

Представлены результаты экспериментальных исследований фазового поведения самоорганизующейся системы на основе неионного ПАВ монододецилового эфира декаэтиленгликоля – гексагидрата нитрата лантана - воды и деканола. Построена фазовая диаграмма состояния, установлены концентрационные, температурные области существования и типы жидкокристаллических фаз. По данным вискозиметрии и ЯМР-самодиффузии проведен анализ структурных изменений в области фазовых переходов: гексагональная фаза – ламеллярная фаза – изотропная жидкость.

Известный интерес к ПАВ, как солубилизирующим агентам в последнее время значительно усилился благодаря их использованию в качестве темплатов при создании нано - и мезоструктурных материа-

---

<sup>41</sup> ЖФХ, 2010, №5, С. 902–907

Н.М. Селиванова, А.И. Галеева, А.Б. Конов, О.И. Гнездилов,  
К.М. Салихов, Ю.Г. Галяметдинов

лов [72, 73]. Способность ПАВ к самоорганизации в концентрированных системах лиотропных жидкокристаллических (ЛЖК) фаз делает их потенциально привлекательными в синтезе наноматериалов. Упорядоченная молекулярная организация лиомезофаз может являться матрицей для синтеза 1D, 2D и 3D-пространственных структур нано-и микро масштаба [74-77].

Данная работа является продолжением исследований в области синтеза лантаноидсодержащих ЛЖК, изучения процессов самоорганизации молекул ПАВ, жидкокристаллических и оптических свойств этих систем. Ранее в нашей группе были исследованы ЛЖК системы на основе неионного ПАВ: монододецилового эфира декаэтиленгликоля ( $C_{12}EO_{10}$ ), нитратов лантаноидов и воды. Было установлено образование лиомезофазы с гексагональной симметрией, стабильной в широком температурном и концентрационном диапазоне [78, 79]. Согласно литературным данным добавление в бинарную систему ПАВ/вода слабополярного дифильного спирта, приводит к изменению структуры лиотропных фаз, кроме однофазных областей возникает большое число двухфазных и трехфазных зон, в которых сосуществуют различные типы фаз [80]. С целью модификации жидкокристаллических свойств и исследования влияния добавок органического компонента - деканола, на структурные и реологические свойства лантаноидсодержащих ЛЖК в настоящей работе были изучены методами вискозиметрии и ЯМР-самодиффузии системы на основесистемы  $C_{12}EO_{10}/La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в водно-деканольной среде.

Концентрационные и температурные области существования лиотропной ЖК  $C_{12}EO_{10}:La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  представлены на изобарной фазовой диаграмме (рис. 6.18).

Формирование лиотропной мезофазы происходит в диапазоне концентраций компонентов от 40% до 100% масс.  $C_{12}EO_{10}:La(III)$ , от 20% до 75% масс.  $H_2O$ , от 5% до 60% масс.  $C_{10}H_{21}OH$ . Добавление в систему деканола значительно расширяет концентрационный диапазон существования лиотропной системы и вызывает фазовые переходы с образованием как гексагональной, так и ламеллярной фазы, по сравнению с ранее изученной трехкомпонентной системой  $C_{12}EO_{10}/La(III)/H_2O$ , для которой была характерна только гексагональная фаза. Однако присутствие деканола снижает температурную область существования мезофазы. Наиболее высокая температура фазового перехода из жидкокристаллического состояния в изотропную



жидкость  $T_I = 84.8^\circ\text{C}$  характерна для системы состава  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}:\text{La(III)}/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$  (40%; 55%; 5% масс., соответственно).

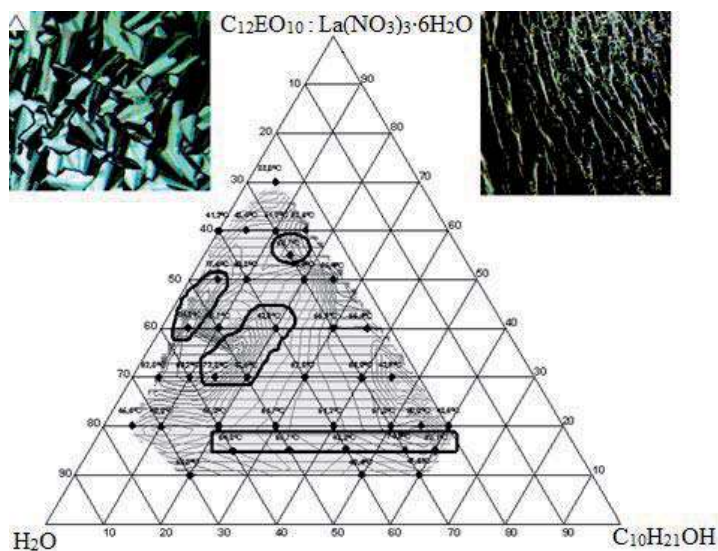


Рис. 6.18. Фазовая диаграмма многокомпонентной системы  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}:\text{La(III)}/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ . Указанные температуры характеризуют фазовый переход мезофаза – изотропная жидкость, выделенные области соответствуют ламеллярной фазе

Исследования методом ПОМ показали, что система состава  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}:\text{La(III)}/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$  (50%; 45%; 5% масс.) проявляет лиотропный полиморфизм: при увеличении температуры отмечались фазовые переходы гексагональная мезофаза – ламеллярная – изотропная жидкость. В диапазоне температур  $10^\circ\text{C} \div 18^\circ\text{C}$  при исследовании образца системы в поляризованном свете наблюдалась текстура веерного типа (рис. 6.18), что позволило, согласно [80], охарактеризовать организацию амфифильных молекул в мезофазе как гексагональную. Далее при температуре  $19^\circ\text{C}$  прослеживалась смена текстур: на фоне веерной проявлялась текстура «мальтийский крест», характерная, согласно [80] ламеллярной мезофазе (рис. 6.18). Интервал существования ламеллярной фазы составил  $53.6^\circ\text{C}$ . Переход из ламеллярной мезофазы в изотропную жидкость происходил при температуре  $72.6^\circ\text{C}$ .

С целью исследования структурных изменений, происходящих в данной ЛЖК системе, были проведены вискозиметрические исследования. Вискозиметрия широко используется для изучения структуры мезофаз, в частности для идентификации оптически изотропных и не фиксируемых методом ПОМ, кубических фаз, поскольку в таких системах четко проявляется корреляция реологического поведения, состава и молекулярной организации фаз [81-84]. При наложении сдви-

говых нагрузок жидкокристаллические фазы имеют сложные реологические отклики вследствие микроструктурной реорганизации доменов [85]. Сдвиговая деформация сильно влияет на ориентацию и структуру лиотропных мезофаз, особенно в случае ламеллярных систем. Авторы показали, что в системе додецилсульфат натрия/вода/деканол в условиях сдвига наблюдается переориентация ламелл. При высоких скоростях сдвига образцы с низким содержанием деканола претерпевали структурные изменения от полидоменов к планарно-ориентированным слоям, далее перпендикулярно-ориентированные слои трансформировались в мультиламеллярные визикулы, обусловленные дефектами структуры ламеллярной фазы. Кроме того, в области фазовых переходов наблюдаются значительные изменения реологических свойств [86, 87]. С целью изучения влияния на реологическое поведение молекулярной организации фаз нами были проведены температурные исследования вязкости образца системы  $C_{12}EO_{10}:La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  (50%; 45%; 5% масс.).

На температурных зависимостях вязкости (рис. 6.19) четко прослеживаются области с максимумами в области  $19^\circ C$  и  $74^\circ C$ , отличающиеся на два порядка величиной эффективной вязкости, что обусловлено различной надмолекулярной организацией в исследуемых фазовых состояниях.

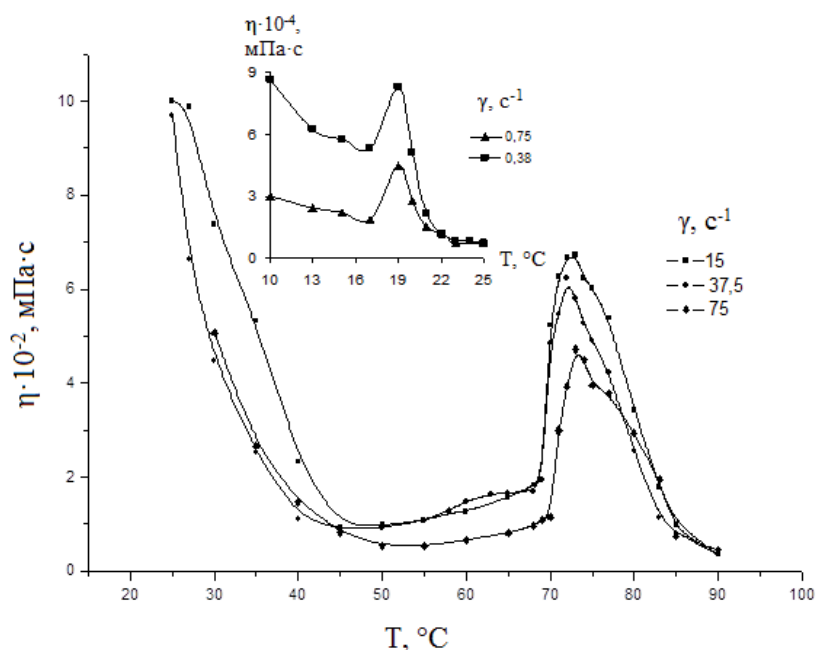


Рис. 6.19. Температурные зависимости вязкости при различных скоростях сдвига для системы  $C_{12}EO_{10}:La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$

Гексагональная мезофаза характеризуется более плотной молекулярной упаковкой и соответственно более высокой вязкостью, по сравнению с ламеллярной фазой. В диапазоне температур  $10 \div 25^\circ\text{C}$  вязкость системы высока и ее значение в условиях эксперимента может быть определена лишь при низких скоростях сдвига ( $\gamma$ ). Наблюдаемый при температуре  $19^\circ\text{C}$  максимум вязкости связан с изменением молекулярной упаковки при переходе от гексагональной к ламеллярной фазе. По данным поляризационной оптической микроскопии при данной температуре отмечена смена текстур, характеризующая фазовый переход из гексагональной в ламеллярную фазу.

В интервале температур  $25 \div 90^\circ\text{C}$  экспериментальные данные представлены при трех скоростях сдвига. Полученные кривые имеют сходный характер. На начальном участке в интервале  $25 \div 45^\circ\text{C}$  происходит снижение вязкости обусловленное увеличением подвижности молекул в мезофазе, а также возможной ориентацией молекул в ламеллярных слоях в направлении потока. При дальнейшем увеличении температуры в диапазоне  $45 \div 70^\circ\text{C}$  наблюдаются относительно пологие участки, где вязкость системы меняется незначительно. Этот участок реологической кривой является не тривиальным с точки зрения известной зависимости вязкости от температуры. В этом интервале температур, согласно данным поляризационной оптической микроскопии мезофаза стабильная и не претерпевает фазовых изменений. Вероятно, под влиянием деформации сдвига в системе не происходит дальнейшей переориентации молекул в ламеллярной фазе и вязкость меняется с повышением температуры весьма незначительно. В области фазового перехода мезофаза – изотропная жидкость при температуре  $73^\circ\text{C}$  на кривой вязкости наблюдается максимум. Согласно Капустину в области фазовых переходов наблюдается скач-кообразное изменение вязкости, вызванное разрушением молекулярной организации, при этом ширина и высота пика на температурной кривой в значительной степени зависит от природы вещества [81]. Такое поведение вязкости при структурных реорганизациях согласуются с идеями, развитыми Мандельштамом и Леонтовичем [86, 87].

Полученные данные показывают, что реологические свойства, в данном случае эффективная вязкость вещества зависят от структурных преобразований, фазовых переходов. Однако молекулярная подвижность также дает вклад в вязкость. Молекулярная подвижность отражает непосредственно локальные свойства вещества. Прямым методом изучения молекулярной подвижности является анализ сиг-

налов ЯМР. В связи с этим нами было изучено молекулярное движение в системе  $C_{12}EO_{10}:La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  в различных состояниях, используя  $^1H$  ЯМР высокого разрешения и технику импульсного градиента магнитного поля. Была измерена кинетика спада сигнала стимулированного спинового эха в зависимости от величины градиента магнитного поля. В эксперименте получали двумерный массив данных зависимости сигнала эха  $S(t,g)$  от времени наблюдения  $t$  и градиента поля  $g$ . Далее находили Фурье преобразование по  $t$  и получали массив данных  $S(\omega,g)$ . В наших экспериментах  $S(\omega,g)$  имеет несколько максимумов. Максимумы отвечают либо разным молекулам, либо отдельным участкам молекул, либо они могут относиться к молекулам в разных областях микроскопически неоднородной среды. Сечения  $S(\omega,g)$  при фиксированных частотах  $\omega$ , отвечающих максимумам, дают зависимость сигнала от  $g$  (рис. 6.20.).

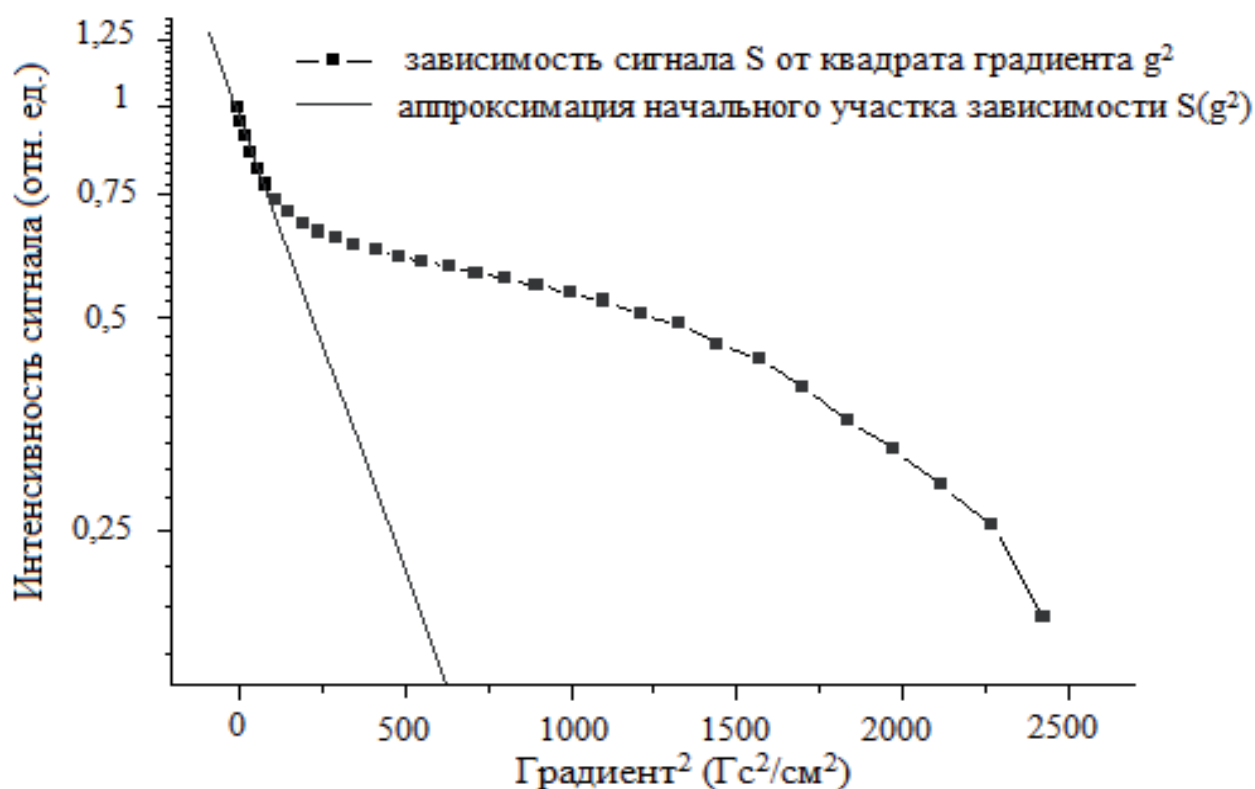


Рис. 6.20. Зависимость сигнала стимулированного эха протонов оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ в ЛЖК системе  $C_{12}EO_{10}:La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  от квадрата градиента при температуре  $-9^{\circ}C$  и нахождение  $D_{эфф}$  по начальному участку зависимости

Одновременно этот сигнал зависит от подвижности молекул. Например, в модели диффузии молекул в бесконечной изотропной среде зависимость наблюдаемого сигнала стимулированного эха  $S$  от  $g$  и коэффициента само-диффузии молекул  $D$  должна описываться выражением [88]:

$$S = S_0 \exp \left\{ -D \cdot g^2 \cdot \gamma^2 \cdot \delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right\}, \quad (6.1)$$

где  $D$  - коэффициент самодиффузии,  $\gamma$  - гиромагнитное отношение,  $\delta$  - длительность градиентного импульса,  $\Delta$  - время между двумя градиентными импульсами,  $S_0$  - величина сигнала при нулевых градиентах.

Если экспериментальные данные аппроксимируются уравнением (6.1), то коэффициент легко находится. Однако в наших экспериментах данные не описываются одной экспонентой вида (6.1). В этой ситуации принято определять эффективный коэффициент само-диффузии  $D_{эфф}$  по начальному участку достаточно малых значений  $g$  (рис. 6.20). Для этого экспериментальные значения при малых  $g$  сравниваются с выражением, которое получается из (6.1) в линейном по  $g^2$  приближении:

$$S = S_0 \left\{ 1 - D_{эфф} \cdot g^2 \cdot \gamma^2 \cdot \delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) + \dots \right\}, \quad (6.2)$$

где  $D_{эфф}$  - феноменологический параметр, в случае микроскопически неоднородной среды, которая состоит из областей с разными коэффициентами диффузии,  $D_{эфф}$  равно средневзвешенному коэффициенту диффузии:

$$D_{эфф} = \sum_i D_i P_i, \quad (6.3)$$

где  $D_i$  - КСД молекул в  $i$ -ой области микроскопически неоднородной среды,  $P_i$  - доля  $i$ -ой области в общем объеме образца.

Полученные таким образом эффективные коэффициенты само-диффузии оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ приведены на рис. 6.21, из которого следует, что найденный КСД ведет себя по-разному в разных температурных интервалах. Сравнение этих данных с результатами исследования фазовых состояний методом ПОМ



позволяет утверждать, что разные отрезки на температурной зависимости КСД соответствуют разным структурным состояниям.

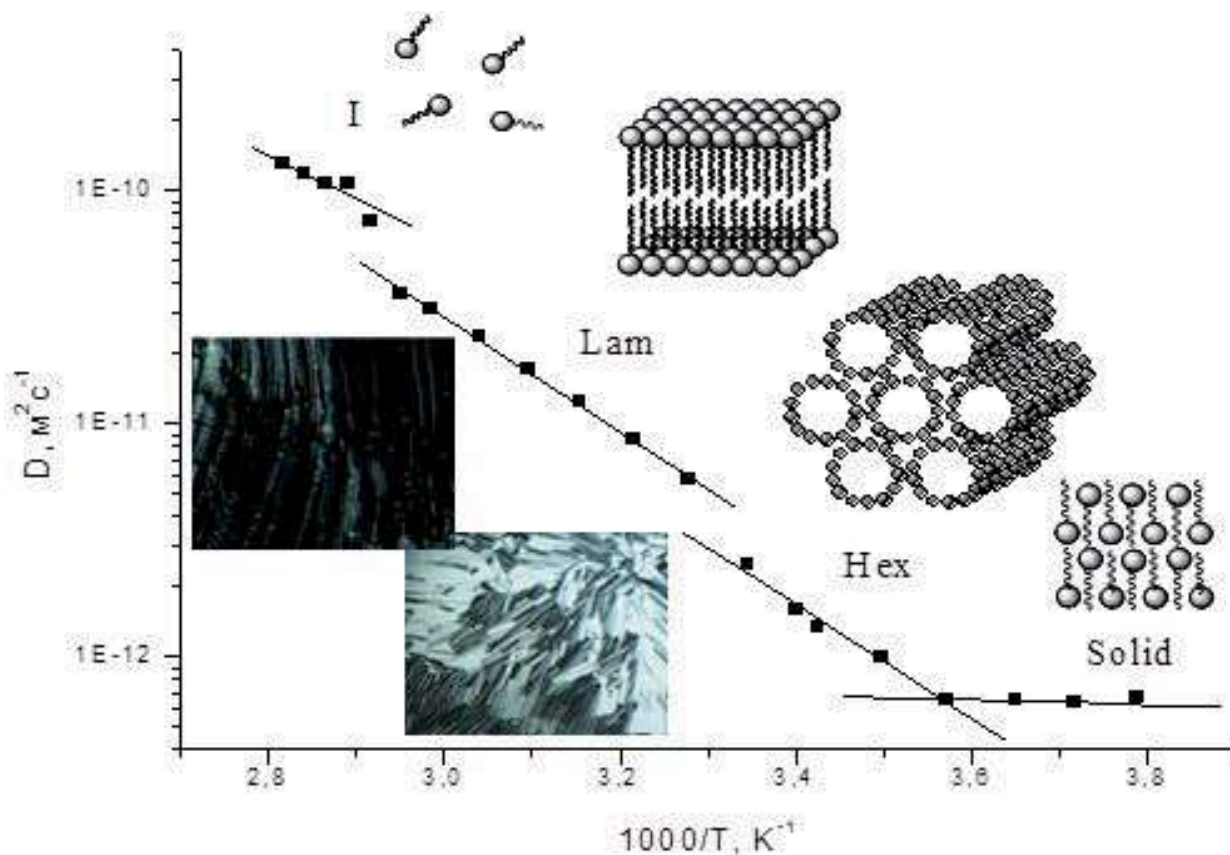


Рис. 6.21. Температурная зависимость КСД оксиэтиленовых фрагментов молекул ПАВ в ЛЖК системе  $C_{12}EO_{10}:La(III)/H_2O/C_{10}H_{21}OH$

В диапазоне температур  $-9 \div +7^\circ C$  система находится в твердом состоянии, трансляционное движение отдельных молекул  $C_{12}EO_{10}$  в котором сильно затруднено, однако вращательное движение не затормаживается и, вследствие этого, диполь-дипольное взаимодействие усредняется, что даёт возможность получать разрешённые спектры и измерять коэффициенты диффузии отдельных фрагментов ПАВ. КСД в этом состоянии не меняется с ростом температуры, что находит отражение в близкой к нулю энергии активации. Повидимому, при этих низких температурах определяющий вклад в спад сигналов эха дает не молекулярная, а спиновая диффузия. Полученный в этой области температур коэффициент диффузии согласуется с ожидаемым значением коэффициента спиновой диффузии в системе протонов.

При температуре около  $7^\circ C$  происходит фазовый переход системы в жк состояние, характеризующееся по данным поляризационной

оптической микроскопии, гексагональной надмолекулярной организацией молекул ПАВ. Диффузионное движение в этой упаковке имеет энергию активации около 20.2 кДж/моль. Подобные значения энергии активации вполне согласуются с предположениями о молекулярной диффузии аксиально-ориентированных молекул  $C_{12}EO_{10}$  вдоль длинной оси цилиндрических агрегатов, формирующих гексагональную мезофазу [88]. Дальнейшее увеличение температуры (в области 26-32°C) приводит к фазовому переходу гексагональная мезофаза – ламеллярная мезофаза, что отражается и на характере движения. Энергия активации для обеих фаз имеет близкое значение  $\sim 20.3$  кДж/моль. Однако, предэкспоненциальный множитель в Аррениусовской температурной зависимости КСД, характеризующий упорядоченность системы, для ламеллярной фазы имеет несколько большее значение  $D_{\text{olam}} = 6.37 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с, чем для гексагональной  $D_{\text{ohex}} = 3.15 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с. Согласно соотношению (6.4) различие в значениях предэкспоненциальных множителей в разных фазовых состояниях свидетельствует о большей энтропии активации при диффузии молекул ПАВ в ламеллярной надмолекулярной организации.

$$D_0 \sim e^{\frac{\Delta S}{k}}, \quad (6.4)$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии в ходе элементарного акта диффузии (энтропия активации),  $k$  – постоянная Больцмана.

При переходе в изотропную жидкость (в интервале температур 67-72°C) энергия активации падает до  $\sim 16$  кДж/моль.

Таким образом, изучено фазовое поведение лиотропной ЖК системы  $C_{12}EO_{10} : La(III) / H_2O / C_{10}H_{21}OH$ , построена изобарная диаграмма состояния. В условиях сдвиговой деформации исследованы полиморфные превращения гексагональная фаза – ламеллярная фаза, а также фазовый переход из ламеллярной мезофазы в изотропную жидкость. Анализ данных самодиффузии позволил оценить молекулярную динамику и энергетические характеристики структурных изменений, происходящие в системе при изменении температуры. Показана хорошая корреляция результатов исследования фазовых переходов рядом методов.

## 6.6. Инкапсулирование глобулярных молекул в структуру ламеллярных лантансодержащих мезофаз<sup>42</sup>

Исследованы жидкокристаллические и структурные свойства лиотропных лантансодержащих мезофаз, обладающих ламеллярным типом надмолекулярной организации, в присутствии молекулярной платформы носителя дендримера третьей генерации – полипропиленмин гексадекаамина DAB-16. Найдены концентрационные пределы введения добавки без разрушения структуры мезофазы для двух базовых систем  $C_{12}EO_4/La/H_2O$  с содержанием воды 36 и 63 мас. %. По данным рентгеновской дифракции в малых углах предположены модели встраивания молекул дендримера в структуру бислоя, в зависимости от содержания воды в системе. На основе совокупности результатов спектральных исследований установлено взаимодействие между ионом лантана и функциональными аминогруппами дендримера, что обеспечивает фиксацию глобулярных молекул в водном слое ламеллярной мезофазы.

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к использованию лиотропных мезофаз в качестве матриц для доставки и контролируемого высвобождения лекарственных препаратов и биоактивных субстанций. Тот факт, что многие лиотропные жидкокристаллические фазы (в частности обратные гексагональные и кубические) априори имеют наноразмерное поровое пространство с упорядоченным распределением в объеме мезофазы, обеспечивает высокую и равномерную загрузку препарата [89]. Исследования показали, что использование лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) обеспечивает замедленное высвобождение биоактивных молекул и добавляет ряд функциональных свойств. В обзоре Ch. Guo с соавторами [90] обобщены данные по использованию различных типов лиотропных мезогенов в качестве наноразмерных транспортных систем. Их использование позволяет преодолеть проблемы, связанные с обычной медикаментозной терапией, такие как низкая биодоступность и трудности в проведении целевой терапии. В зависимости от типа мезофазы возможно включение в ее структуру соединений различной природы:

---

<sup>42</sup> *Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2015, Т. 15, №4, С. 25-33*

*Н.М. Селиванова, А.Г. Вандюков, А.Т. Губайдуллин,  
Ю.Г. Галяметдинов*

гидрофильной или липофильной. А одним из основных достоинств ЛЖК является замедленный релизинг биоактивных субстанций, подчиняющийся диффузии с контролируемой кинетикой [91]. При определенных условиях лиотропную мезофазу можно диспергировать до субмикронных частиц, которые сохраняют внутреннюю структуру монодисперсной жидкокристаллической фазы. Так в случае ламеллярной, гексагональной и кубической фаз формируются частицы, называемые «липосома», «гексасома» и «кубосома», соответственно. В недавних работах [92, 93] показано эффективное использование таких частиц в системах доставки лекарственных препаратов и медицинских индикаторных агентов. В современных подходах к созданию транспортных систем применяются смешанные многокомпонентные системы, включающие лиотропные мезофазы и супрамолекулярные соединения. В качестве последних интерес представляют дендримеры – макромолекулы с уникальной разветвленной структурой, что дает возможность инкапсулирования биоактивных молекул как в центральном ядре, так и в неполярных полостях, образованных пустотами во внутренних слоях [94]. Молекулы могут быть химически присоединены или физически абсорбированы на поверхности дендримера [95]. Кроме того, дендримеры могут сами применяться в качестве терапевтических агентов. Показана их эффективность при лечении болезни Альцгеймера, онкологических и некоторых других заболеваний [96].

Несмотря на то, что дендримеры обладают более низкой инкапсулирующей способностью по сравнению с коллоидными системами, для повышения эффективности транспортировки лекарственных сред предлагаются перспективные системы доставки, основанные на сольюбилизации дендримера в водных доменах ЛЖК [97, 98]. В системе моноолеат глицирина (ГМО)/вода в присутствии дендримера – полиэтиленимина второй генерации были установлены фазовые переходы  $L\alpha$ -H<sub>II</sub> и Q-H<sub>II</sub>, индуцированные изменением концентрации дендримера. Авторы предполагают, что дендример действует как «водяной насос» и участвует в конкурентном связывании молекул воды, уменьшая степень гидратации полярных ГМО, что вызывает структурные трансформации. Показано, что молекулы дендримера локализуются в основном в водных доменах мезофаз, не встраиваясь между молекулами, что позволило использовать данные системы как эффективные средства доставки лекарственных препаратов. Авторы [98] исследовали возможность инкапсулирования дендримеров – полиамидаминов различной генерации G2.5 и G4.5 в структуре ла-



меллярной мезофазы на основе додецилтриметиламмоний бромиды и воды. Показано, что при достижении определенной концентрации дендримера, названной критической концентрацией дендримера, происходит фазовый переход от однофазной к двухфазной области. При этом первая ламеллярная фаза образована бислоями ПАВ и водным слоем, в которой растворены молекулы дендримера, а вторая фаза содержит монослой дендримера заключенного в бислое ПАВ. Авторы полагают, что в обоих случаях встраивание дендримера происходит за счет сил электростатического взаимодействия между терминальными группами дендримера и бислоем ПАВ.

Несмотря на высокий интерес к исследованию физико-химических свойств дендримеров, изучению их поведения в высококонцентрированных растворах ПАВ посвящено ограниченное число работ и исследования в этой области находятся на начальном этапе развития. Ранее нами широко исследовались ЛЖК системы на основе неионных ПАВ и кристаллогидратов нитратов лантаноидов [99-104], установлены концентрационные и температурные пределы существования мезофаз. Данная работа посвящена установлению закономерностей фазового поведения и изменения структурных свойств ЛЖК при инкапсулировании молекул дендримера DAB-16 третьей генерации, как молекулярной платформы носителя, в структуру ламеллярной мезофазы на основе трехкомпонентной системы монододециловый эфир тетраэтиленгликоля – гексагидрат нитрата лантана – вода.

Известная биорелевантность лиотропных ламеллярных мезофаз позволяет применять их в качестве моделей биомембран. В связи с этим в качестве базовой системы использовалась ламеллярная фаза  $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$ . Содержание воды в системе было обусловлено ее достаточным количеством, для растворения дендримера, а также необходимой толщиной бислоя для инкапсулирования глобулярных макромолекул размером  $\sim 1,6$  нм. Согласно фазовой диаграмме, представленной в работе [105] ламеллярная фаза формируется в концентрационном диапазоне 35-100 масс. % комплекса  $C_{12}EO_4/La(III)$ , при этом толщина водного слоя в структуре мезофазы, по данным рентгеновской дифракции в малых углах варьируется от 24,9 до 1,86 Å. В связи с этим были выбраны две модельные системы с малым (35 масс. %) и большим (65 масс. %) содержанием воды.

Исследования ПОМ показали, что всех исследуемых систем в присутствии дендримера наблюдалась текстура, представленная на рис. 6.22, что свидетельствует о сохранении ламеллярной мезофазы.



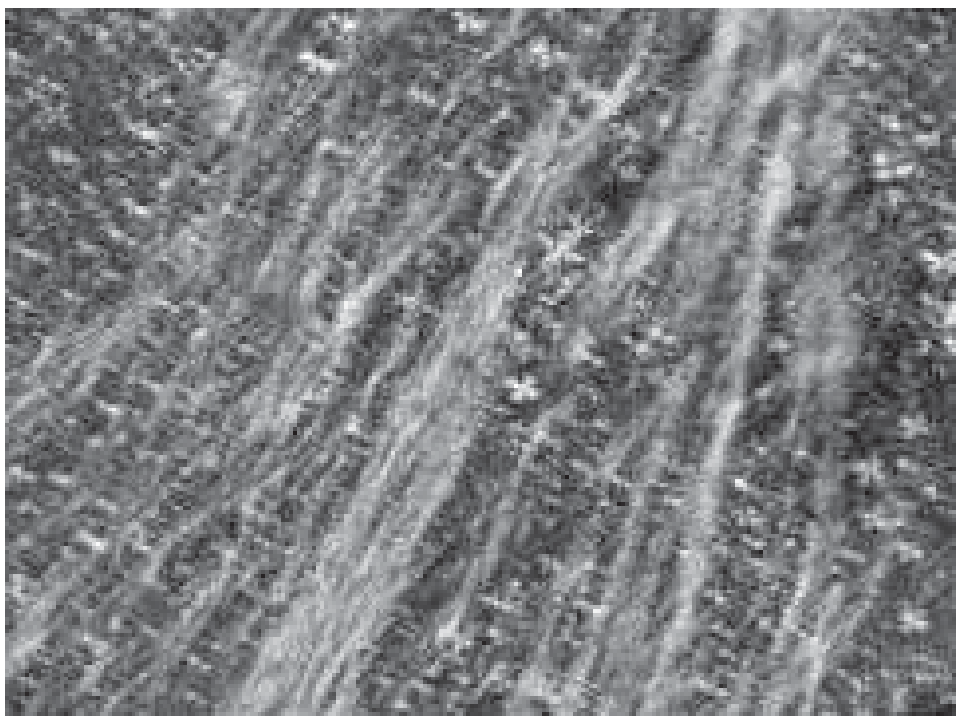


Рис. 6.22. Текстура ламеллярной мезофазы, состава  $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$  65/35 масс. %, содержащей 0,1 масс. % DAB-16. Поляризаторы скрещены,  $\times 100$

Образование мезофазы в  $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$  65/35 масс. % наблюдалось в диапазоне концентраций дендримера 0,001 – 0,5 масс. %, дальнейшее увеличение содержания DAB-16 приводило к кристаллизации образцов. В случае системы с большим содержанием растворителя (65 масс. %), концентрационный диапазон инкорпорирования дендримера составил 0,001 – 1 масс. %. Температуры фазовых переходов ламеллярная мезофаза – изотропная жидкость и температурные диапазоны мезофаз систем  $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$  65/35 масс. % показаны на рис. 6.23.

Как видно, не отмечается единой закономерности изменения температур фазовых переходов от содержания дендримера. Наиболее широким диапазоном существования мезофазы ( $\sim 60^\circ C$ ) обладает система, содержащая 0,5 % раствор DAB-16. В случае системы  $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$  35/65 масс. % наблюдались аналогичные незначительные изменения температуры фазового перехода ламеллярная мезофаза – изотропная жидкость в присутствии добавок дендримера.

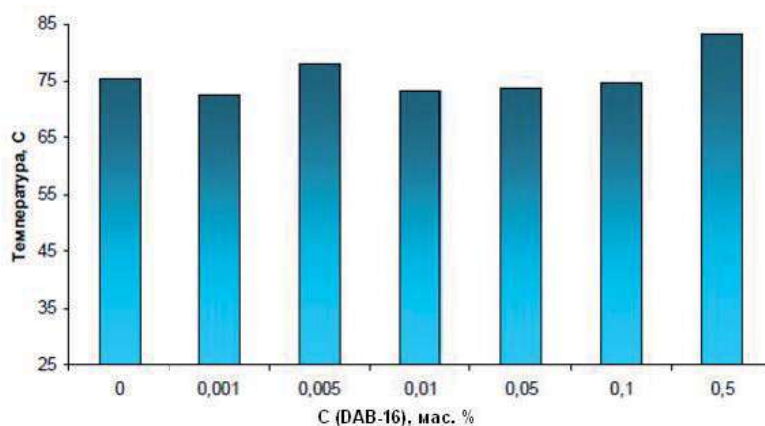


Рис. 6.23. Температурные интервалы существования ламеллярных мезофаз в системе  $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$  65/35 масс. % при различном содержании DAB-16

Для определения структурных изменений мезофазы при введении дендримера и установления модели встраивания его молекул в структуру мезофазы был проведен рентгенофазовый анализ. В качестве примера, на рис. 6.24 представлена дифрактограмма системы  $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$  65/35 масс. %, содержащая 0,1 масс. % DAB-16.

На дифрактограмме наблюдаются три выраженных Брэгговских пика при  $2\theta = 2,23^\circ$ ,  $4,42^\circ$  и  $6,65^\circ$  с межплоскостными расстояниями  $d = 39,5 \text{ \AA}$ ,  $19,9 \text{ \AA}$  и  $13,2 \text{ \AA}$ , находящимися в соотношении 1:1/2:1/3, что соответствует ламеллярной организации молекул в мезофазе. Полученные результаты подтверждают данные ПОМ о сохранении ламеллярной структуры при введении в систему дендримера. По данным рентгеновской дифракции в малых углах были рассчитаны структурные параметры систем.

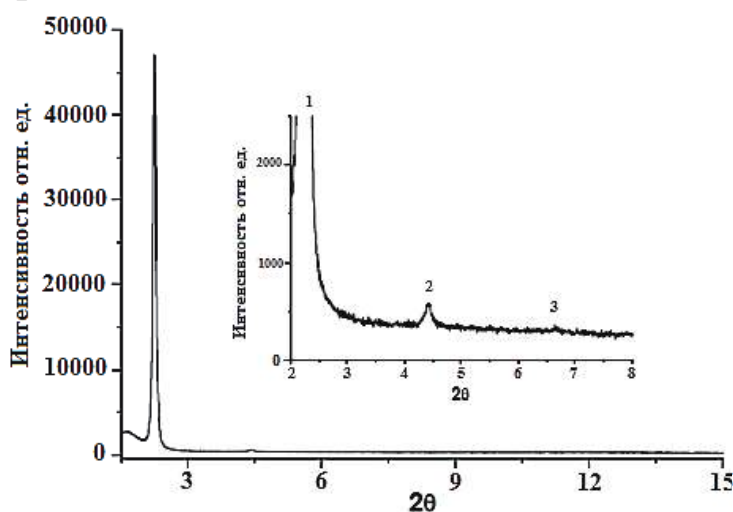


Рис. 6.24. Дифрактограмма системы  $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$  65/35масс. %, содержащей 0,1 масс. % DAB-16

Межплоскостное расстояние  $d$  вычисляли согласно уравнению:

$$d = \frac{2\pi}{q}, \quad (6.5)$$

где  $q$  – вектор рассеяния, определяемый как:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\theta, \quad (6.6)$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  – угол рассеяния рентгеновского излучения.

Толщину бислоя  $d_1$  и толщину слоя воды  $d_w$  в ламеллярной мезофазе рассчитывали с допущением, что вся вода находится в межслоевом пространстве по уравнениям, согласно [90]:

$$d_1 = \left( \frac{\omega v_s}{(1-\omega)v_w + \omega v_s} \right) d = \varphi d \quad (6.7)$$

$$d_w = d - d_1, \quad (6.8)$$

где  $\omega$  – массовая фракция ПАВ,  $v_s$  и  $v_w$  – удельный объем ПАВ и воды соответственно, и  $\varphi$  – объемная фракция ПАВ. Удельный объем  $C_{12}EO_4$  измерялся плотномером,  $v_s = 1,0617 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $v_w = 1,0018 \text{ см}^3/\text{г}$ . При этом принималось, что плотность молекул ПАВ не изменяется в присутствии воды, вода не содержится в слоях ПАВ и молекулы ПАВ не растворяются в воде.

Значения параметров мезофаз, содержащих молекулы DAB-16, рассчитанные по уравнениям 6.5-6.8, представлены в табл. 6.5.

Геометрические параметры ламеллярной мезофазы с содержанием воды 35 мас. % незначительно увеличиваются в присутствии молекул дендримера. Очевидно, за счет малого размера ( $d_{\text{DAB-16}} = 1,6 \text{ нм}$ ) молекулы дендримера легко встраиваются в водный слой мезофазы, не изменяя ее структуру. На основании сопоставления размера молекулы и толщины водного слоя была предложена модель формирования наносистемы (рис. 6.25 а), в которой молекула дендримера имеет сплюсненную форму и плотно встраивается в структуру мезофазы.

Таблица 6.5

**Геометрические параметры (межслоевое расстояние  $d$ , толщина бислоя  $d_1$  и водного слоя  $d_w$ ) ЛЖК систем, содержащих дендример**

Состав системы	$d$ , Å	$d_1$ , Å	$d_w$ , Å
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. %	39,1	25,5	13,2
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,001 мас. % DAB- 16	39,9	26,4	13,4
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,005 мас. % DAB- 16	39,9	26,5	13,5
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,01 мас. % DAB- 16	39,6	26,3	13,4
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,05 мас. % DAB- 16	39,6	26,2	13,3
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,1 мас. % DAB-16	39,6	26,2	13,4
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,5 мас. % DAB-16	39,45	26,2	13,3
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 35/65мас. %	39,2	14,3	25,0
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 35/65 мас. % 0,001 мас. % DAB- 16	41,1	14,9	26,1
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 35/65 мас. % 0,01 мас. % DAB-16	40,6	14,8	25,9
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 35/65 мас. % 1 мас. % DAB-16	40,4	14,7	25,7

Для систем содержащих большее количество воды таких как  $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$  35/65 масс. % и позволяющих увеличить концентрацию дендримера до 1 масс. %, толщина водного слоя составляет  $d_w = 2,6$  нм. Это способствует возможному инкорпорированию нескольких молекул DAB-16 без деформации их формы (рис.6.25 б).

Согласно [106, 107] адсорбция молекул дендримера поверхностью бислоя в случае ионных ПАВ происходит за счет электростатического притяжения. Присутствие в исследуемой ЖК системе иона лантана может способствовать более плотной фиксации молекул дендримера в структуре ламеллярной мезофазы. Для оценки возможного взаимодействия были проведены спектроскопические исследования. На рис. 6.26 представлены спектры поглощения индивидуального раствора DAB-16 и в присутствии нитрата лантана.

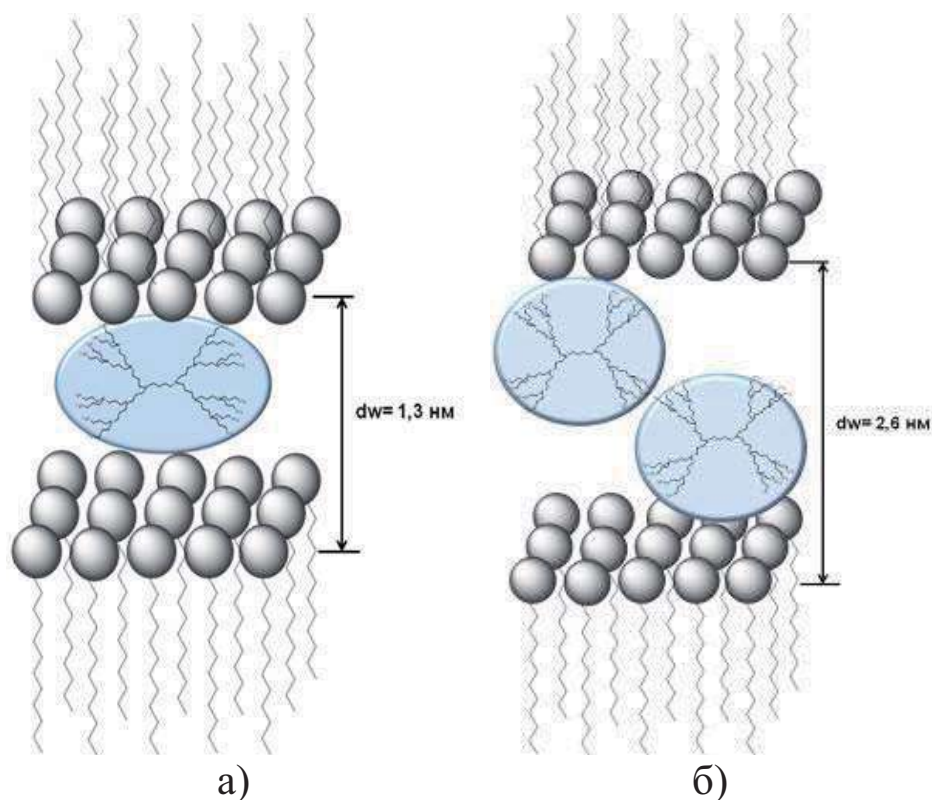


Рис. 6.25. Модели встраивания глобулярных макромолекул дендримера в структуру ламеллярной мезофазы систем  $C_{12}EO_4/La/H_2O$  65/35 масс. % а) и  $C_{12}EO_4/La/H_2O$  35/65 масс. % б)

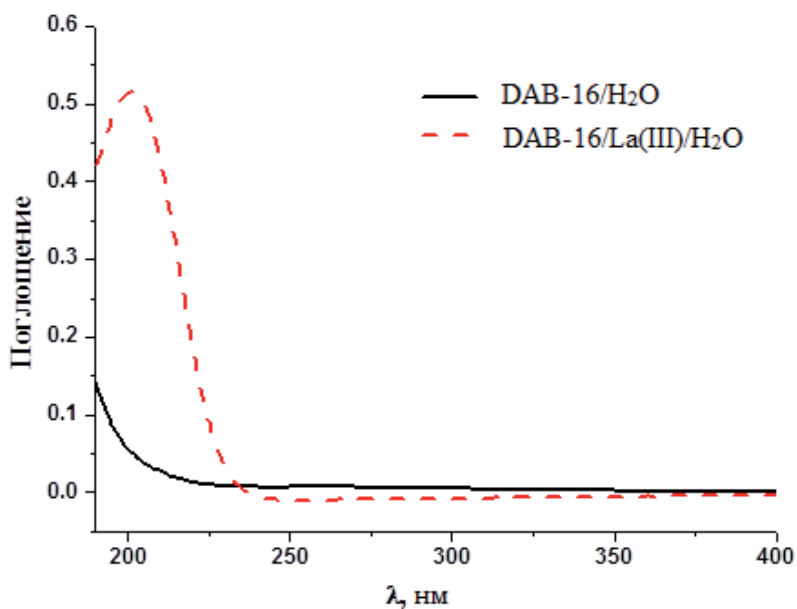


Рис. 6.26. Спектры поглощения систем DAB-16/H<sub>2</sub>O и DAB-16/La(III)/H<sub>2</sub>O



В электронном спектре системы DAB-16/La(III)/H<sub>2</sub>O фиксируется появление сигнала на длине волны  $\lambda=201$  нм. Согласно [107] данный сигнал характеризует образование связи La-N. Как было показано ранее [103] формирование жидкокристаллического комплекса C<sub>12</sub>EO<sub>4</sub>/La/H<sub>2</sub>O происходит посредством межмолекулярных взаимодействий, через взаимодействие лантана с кислородом оксиэтилированных групп, как с участием молекул воды, так и нитрат ионов, бидентантно связанных с ионами лантана. При введении в систему дендримера, имеющего функциональные NH<sub>2</sub>- группы, происходит замещение молекул воды в первой координационной сфере иона лантана и формирование смешаннолигандного комплекса [108]. По данным ИК-спектроскопии в системе C<sub>12</sub>EO<sub>4</sub>/La/H<sub>2</sub>O содержащей дендример наблюдается уширение полосы при 3406 см<sup>-1</sup> и смещение ее к 3418 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о перестройке водородных связей под влиянием N-H групп DAB-16. Это проявляется и в значительном усилении сигнала при 1636 см<sup>-1</sup>, отнесенным к колебаниям свободной воды. В области 1030 – 1050 см<sup>-1</sup> при переходе к спектру системы содержащей дендример наблюдается смещение положения сигнала от 1039 к 1042 см<sup>-1</sup>, отвечающего за координацию ионом лантаноида нитрогруппы. В низкочастотной области наблюдается появление полосы при 442 см<sup>-1</sup>, которая по литературным данным [109] отвечает за колебания связи La-N. В совокупности, спектральные данные свидетельствуют о структурных изменениях координационного узла иона La (III), что является следствием взаимодействия между ионом лантана и функциональными группами дендримера.

Показана возможность инкорпорирования дендримера, являющегося молекулярной платформой для биоактивных субстанций, в структуру лиотропных La (III) - содержащих систем. На основе исследования жк свойств найдены концентрационные пределы введения добавки без разрушения структуры мезофазы для двух базовых систем C<sub>12</sub>EO<sub>4</sub>/La/H<sub>2</sub>O с содержанием воды 36 и 63 масс. %. По данным рентгеновской дифракции в малых углах предположены модели встраивания молекул дендримера в структуру бислоя, в зависимости от содержания воды в системе. Совокупность результатов спектральных исследований указывает на взаимодействие между ионом лантана и функциональными аминогруппами дендримера, обеспечивая фиксацию глобулярных молекул в водном слое ламеллярной мезофазы.

## Список литературы

1. Nelson, P.A. Mesoporous nickel/nickel oxide a nanoarchitected electrode / P. Nelson, J. Elliott, G. Attard, J. Owen // Chem. of mater. – 2002. – V. 14. – №2. – P. 524-529.
2. Soler-Illia, G.J.A. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures / G.J.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau // Chem. reviews. – 2002. – V. 102. – №11. – P. 4093-4138.
3. Donnio, B. Lyotropic metallomesogens / B. Donnio // Current opinion in colloid interface science. – 2002. – V. 7. – №5-6. – P. 371-394.
4. Dag, Ö. Spectroscopic investigation of nitrate-metal and metal-surfactant interactions in the solid  $\text{AgNO}_3/\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  and liquid-crystalline  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{NO}_3)_2/\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  Systems / O. Dag, O. Samarskaya, C. Tura // Langmuir. – 2003. – V. 19. – №9. – P. 3671-3676.
5. Galyametdinov, Y.G. Lyotropic mesomorphism of rare-earth trisalkylsulphates in the water-ethylene glycol system / Yu.G. Galyametdinov, H.B.Jervis, D.W.Bruce, K.Binnemans // Liquid Crystals. – 2001. – V. 28. – №12. – P. 1877-1879.
6. Huo, Q. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials / Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky // Chem. of materials. – 1996. – V. 8. – №5. – P. 1147-1160.
7. Keuker-Baumann, S. Absorption and luminescence spectra of electroluminescent liquid crystals with triphenylene, pyrene and perylene units / S. Keuker-Baumann, S.A. Benning, T. Hasheider // Liq. Crystals. – 2001. – V. 28. – №7. – P. 1105-1113.
8. Demus, D. Handbook of liquid crystals / D. Demus – W.: Wiley-VCH, 1998. – 341-392 p.
9. Brun, A. Self-assembly and phase behavior of new ( $\alpha$ -hydroxyalkyl) phosphorus amphiphiles / A. Brun, D. Albouy, E. Perez // Langm. – 2001. – V. 17. – №17. – P. 5208-5215.
10. Gray, D.H. Polymerizable lyotropic liquid crystals containing transition-metal ions as building blocks for nanostructured polymers and composites / D.H. Gray, D.L. Gin // Chem. of materials. – 1998. – V. 10. – №7. – P. 1827-1832.
11. Eftekharzadeh, S. Textured materials templated from self-assembling media / S. Eftekharzadeh, S.I. Stupp // Chem. of materials. – 1997. – V. 9. – №10. – P. 2059-2065.

12. Jiang, X. Simultaneous in situ formation of ZnS nanowires in a liquid crystal template by  $\gamma$ -irradiation / X. Jiang, Y. Xie, J. Lu // *Chemistry of materials*. – 2001. – V. 13. – №4. – P. 1213-1218.
13. Браун, Г. Жидкие кристаллы и биологические структуры / Г. Браун, Дж. Уолкен. – М.: Мир, 1982. – 200 с.
14. Lindman, B. Surfactants and polymers in aqueous solution / B. Lindman– Weinheim.: Wiley-VCH, 2001. – 33-60 p.
15. Dag, Ö. Solventless acid-free synthesis of mesostructured titania: nanovessels for metal complexes and metal nanoclusters / O. Dag // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – V. 13. – №1. – P. 30-36.
16. Nelson, P.A. Mesoporous nickel/nickel oxide a nanoarchitected electrode / P. Nelson, J. Elliott, G. Attard, J. Owen // *Chemistry of materials*. – 2002. – V. 14. – №2. – P. 524-529.
17. Sanchez, C. Designed hybrid organic– inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks / C. Sanchez, G.J. de A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V. 13. – №10. – P. 3061-3083.
18. Tura, C. One-pot synthesis of CdS nanoparticles in the channels of mesostructured silica films and monoliths / C. Tura, N. Coombs // *Chem. of materials*. – 2005. – V. 17. – №3. – P. 573-579.
19. Galyametdinov Y.G. Lyotropic mesomorphism of rare-earth trisalkylsulphates in the water-ethylene glycol system / Yu.G. Galyametdinov, H. Jervis, D. Bruce, K. Binnemans // *Liq. crystals*. – 2001. – V. 28. – №12. – P. 1877-1879.
20. Абрамзон, А. Поверхностно-активные вещества / А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд. – Л.: Химия, 1988. – 163 с.
21. Спицын, В.И. Координационная химия редкоземельных элементов / В.И. Спицын, Л.И. Мартыненко. – М.: МГУ, 1979. – 254 с.
22. Абрамзон, А. Поверхностно-активные вещества / А. Абрамзон, Г.М. Гаевой. – Л.: Химия, 1979. – 88, 202 с.
23. Rubingh, D.N. Solution chemistry of surfactants / D.N. Rubingh, K.L. Mittal– New York: Plenum Press, 1979. – 337p.
24. Tapia, M.J. Cation association with sodium dodecyl sulfate micelles as seen by lanthanide luminescence / M.J. Tapia, H.D. Burrows, D.G. Azenha, M.G. Miguel, A.A.C.C. Pais, J.M.G. Sarragucua // *The journal of physical chemistry B*. – 2002. – V. 106. – №27. – P. 6966-6972.
25. Donnio B. Lyotropic metallomesogens / B. Donnio // *Current opinion in colloid interface science*. – 2002. – V. 7. – №5-6. – P. 371-394.

26. Huo, Q. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials / Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky // *Chemistry of Materials*. – 1996. – V. 8. – №5. – P. 1147-1160.
27. Donnio, B. Lyotropic metallomesogens / B. Donnio // *Current opinion in colloid interface science*. – 2002. – V. 7. – №5-6. – P. 371-394.
28. Браун Г. Жидкие кристаллы и биологические структуры / Г. Браун. – М.: Мир, 1982. – 200с.
29. Усольцева, Н. Лиотропные жидкие кристаллы / Н. Усольцева. – И.: Изд-во ИГУ, 1994. – 219 с.
30. Сонин, А. Введение в физику жидких кристаллов / А. Сонин. – М.: Изд-во Наука, 1983. – 320 с.
31. Усольцева, Н. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / Н. Усольцева. – И.: Изд-во ИГУ, 2004. – 546с.
32. Holmberg, K. Surfactant-templated nanomaterials synthesis / K. Holmberg, // *J. of C.I.S.* – 2004. – V. 274. – №2. – P. 355-364.
33. Kijima, T. Noble-metal nanotubes (Pt, Pd, Ag) from lyotropic mixed-surfactant liquid-crystal templates / T. Kijima // *Angewand. Chem.* – 2004. – V. 116. – №2. – P. 230-234.
34. Pena dos Santos, E. Existence and stability of new nanoreactors: highly swollen hexagonal liquid crystals / E. Pena dos Santos // *Langm.* – 2005. – V. 21. – №10. – P. 4362-4369.
35. Shiyanovskii, S.V. Lyotropic chromonic liquid crystals for biological sensing applications / S.V. Shiyanovskii // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2005. – V. 434. – №1. – P. 259-270.
36. Yang, P. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties / P. Yang // *Adv. Funct. Mat.* – 2002. – V. 12. – №5. – P. 323.
37. Gin, D.L. Chemistry in the cross-linked inverted hexagonal phase: Novel composites and heterogeneous catalysts / D.L. Gin // *Abstracts of papers of the american chem. soc.* – 1998. – V. 216. – P. 40.
38. Герасименко, Н.Н. Наноразмерные структуры в имплантированных полупроводниках / Н.Н. Герасименко // *Российский хим. журнал*. – 2002. – Т. 46. – №5. – С. 30-41.
39. Binnemans, K. Rare-earth-containing magnetic liquid crystals / K. Binnemans, Yu.G. Galyametdinov // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – V. 122. – №18. – P. 4335-4344.
40. Binnemans, K. Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants / K. Binnemans, C. Görrler-Walrand // *Chemical reviews*. – 2002. – V. 102. – №6. – P. 2303-2346.



41. Galyametdinov, Yu.G. Synthesis and magnetic investigations on rare-earth-containing liquid crystals with large magnetic anisotropy / Yu.G. Galyametdinov // Chem. of mat. – 1996. – V. 8. – №4. – P. 922-926.
42. Gin, D.L. Polymer / D.L. Gin, H. Deng, D.H. Gray, R.C. Smith, E. Kim // Preprints – 1998. – V. 39. – №529. – P. 12.
43. Gerasimenko, N.N. Nanorazmernie struktury v implantirovannyh poluprovodnikah / N.N. Gerasimenko // Ros. Himich. Jurnal. – 2002. – V. 46. – P. 30-41.
44. Seri, K. Highly efficient catalytic activity of lanthanide (III) ions for conversion of saccharides to 5-hydroxymethyl-2-furfural in organic solvents / K. Seri, Y. Inoue, H. Ishida // Chem. Letters. – 2000. – V. 29. – №1. – P. 22-23.
45. Galyametdinov, Y.G. Lyotropic mesomorphism of rare-earth trisalkylsulphates in the water-ethylene glycol system / Yu.G. Galyametdinov, H. Jervis // Liquid Crystals. – 2001. – V. 28. – №12. – P. 1877-1879.
46. Chandler, D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly / D. Chandler // Nature. – 2005. – V. 437. – №7059. – P. 640.
47. Garamus, V. M. How thermotropic properties influence the formation of lyotropic aggregates near the critical micelle concentration / V.M. Garamus, G.E. Milkereit, R. Willumeit // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2005. – V. 82. – №2. – P. 477-481.
48. Wanka, G. Phase diagrams and aggregation behavior of poly (oxyethylene)-poly (oxypropylene)-poly (oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions / G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht // Macromol. – 1994. – V. 27. – №15. – P. 4145-4159.
49. Callaghan, P. T. Diffusion-diffusion correlation and exchange as a signature for local order and dynamics / P.T. Callaghan, I. Furo // The J. of chemical physics. – 2004. – V. 120. – №8. – P. 4032-4038.
50. Szutkowski, K. NMR studies of restricted diffusion in lyotropic systems / K. Szutkowski, J. Klinowski, S. Jurga // Solid state nuclear magnetic resonance. – 2002. – V. 22. – №2-3. – P. 394-408.
51. Constantin, D. Diffusion coefficients in a lamellar lyotropic phase: Evidence for defects connecting the surfactant structure / D. Constantin, P. Oswald // Phys. review letters. – 2000. – V. 85. – №20. – P. 4297.
52. Joabsson, F. Pulsed field gradient NMR studies of translational diffusion in cylindrical surfactant aggregates / F. Joabsson // The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – V. 101. – №47. – P. 9710-9716.
53. Söderman, O. NMR studies of surfactants / O. Söderman,



P. Stilbs, W.S. Price // Concepts in Magnetic Resonance Part A. – 2004. – V. 23. – №2. – P. 121-135.

54. Stilbs, P. Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion / P. Stilbs // Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy. – 1987. – V. 19. – №1. – P. 1-45.

55. Söderman, O. NMR studies of complex surfactant systems / O. Söderman, P. Stilbs // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectr. – 1994. – V. 26. – P. 445-482.

56. Blum, F.D. Self-diffusion of water in polycrystalline smectic liquid crystals / F.D. Blum, A. S. Padmanabhan, R. Mohebbi // Langmuir. – 1985. – V. 1. – №1. – P. 127-131.

57. Furo I. NMR methods applied to anisotropic diffusion / I. Furo, S.V. Dvinskikh // Magn. reson. in chem. – 2002. – V. 40. – №13. – P. 40.

58. Маклаков, А.И. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров / А.И. Маклаков, В.Д. Скирда, Н.Ф. Фаткуллин // Изд. Каз.университета. – 1987. – P. 224.

59. Hegmann, T. Nanoparticles in liquid crystals: synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications / T. Hegmann, H. Qi, V.M. Marx // Journal of inorganic and organometallic polymers and materials. – 2007. – V. 17. – №3. – P. 483-508.

60. Gin, D.L. Functional lyotropic liquid crystal materials / D. Gin // Berlin. – 2007. – P. 181-222.

61. Rankin, S.E. Synthesis of controlled-porosity ceramics using bicontinuous liquid crystals / S.E. Rankin // Surfactant science series. – 2005. – V. 127. – P. 243.

62. Clapper, J.D. Nanostructured biodegradable polymer networks using lyotropic liquid crystalline templates / J.D. Clapper, S.L. Iverson, C.A. Guymon // Biomacromolec. – 2007. – V. 8. – №7. – P. 2104-2111.

63. Van Der Schoot, P. Alignment of carbon nanotubes in nematic liquid crystals / P. Van Der Schoot, V. Popa-Nita, S. Kralj // The journal of physical chemistry B. – 2008. – V. 112. – №15. – P. 4512-4518.

64. Lagerwall, J. Nanotube alignment using lyotropic liquid crystal / J. Lagerwall // Advanced materials. – 2007. – V. 19. – №3. – P. 359-364.

65. Nesrullajev, A. Lyotropic nematic mesophases: investigations of mesomorphic and thermo-optical properties / A. Nesrullajev, N. Kazanci // Materials chemistry and physics. – 2000. – V. 62. – №3. – P. 230-235.

66. Zakri, C. Carbon nanotubes and liquid crystalline phases / C. Zakri // Liquid Crystals Today. – 2007. – V. 16. – №1. – P. 1-11.

67. Carlos L.D. Lanthanide-containing light-emitting organic–inorganic hybrids: a bet on the future / L.D. Carlos, R. Ferreira, V. Bermudez // *Advanced Materials*. – 2009. – V. 21. – №5. – P. 509-534.

68. Galyametdinov, Y.G. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes / Yu.G. Galyametdinov, A.A. Knyazev, V.I. Dzhabarov, T. Cardinaels, K. Driesen // *Advanced materials*. – 2008. – V. 20. – №2. – P. 252-257.

69. Kawasaki, H. FT-IR study on hydrogen bonds between the head-groups of dodecyldimethylamine oxide hemihydrochloride / H. Kawasaki, H. Maeda // *Langmuir*. – 2001. – V. 17. – №7. – P. 2278-2281.

70. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Изд-во Мир, 1991.

71. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963.

72. Forsberg, J.H. Gmelin handbuch der anorganischen chemie / J.H. Forsberg, T. Moeller // Berlin, Heidelberg, New York. – 1980. – P. 92.

73. Terlan, B. Effect of surface properties on the microstructure, thermal, and colloidal stability of VB2 nanoparticles / B. Terlan // *Chemistry of materials*. – 2015. – V. 27. – №14. – P. 5106-5115.

74. Steinmiller, E.M.P. Anodic construction of lamellar structured ZnO films using basic media via interfacial surfactant templating / E. Steinmiller, K.S. Choi // *Langm*. – 2007. – V. 23. – №25. – P. 12710-12715.

75. Huang, N.M. In situ synthesis of mesoporous CdS nanoparticles in ternary cubic phase lyotropic liquid crystal / N.M. Huang, C. Kan, S. Radiman // *Applied physics a*. – 2003. – V. 76. – №4. – P. 555-559.

76. Braun, P.V. Macroscopic nanotemplating of semiconductor films with hydrogen-bonded lyotropic liquid crystals / P.V. Braun // *Advan. functional materials*. – 2005. – V. 15. – №11. – P. 1745-1750.

77. Wang, L.C. Formation of Pd nanoparticles in surfactant-mesoporous silica composites and surfactant solutions / L.C Wang // *Microporous and mesoporous materials*. – 2008. – V. 110. – №2-3. – P. 451-460.

78. Aranda, P. Titania– sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route / P. Aranda, R. Kun, M.A. Martín-Luengo // *Chem. Mater*. – 2008. – V.20. –P.84–91.

79. Gin, D.L. Polymerized lyotropic liquid crystal assemblies for membrane applications / D.L. Gin // *Macromolecul. rapid comm*. – 2008. – V. 29. – №5. – P. 367-389.

80. Селиванова, Н.М. Жидкокристаллические свойства и структурная организация лиотропных лантаноидсодержащих систем в ряду

Ln(III)-La, Nd, Eu, Dy, Er / Н.М. Селиванова, М.В. Стрелков В.В. Осипова // Известия РАН. Серия химическая. – 2007. – №1. – С. 55-59.

81. Stejskal, E.O. Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient / E.O. Stejskal, J.E. Tanner // The journal of chemical physics. – 1965. – V. 42. – №1. – P. 288-292.

82. Khiew, P. In situ polymerization of conducting polyaniline in bicontinuous cubic phase of lyotropic liquid crystal / P. Khiew, S. Radiman, N.M. Huang // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – V. 247. – P. 35 – 40.

83. Mezzenga, R. Polysaccharide-induced order-to-order transitions in lyotropic liquid crystals / R. Mezzenga, M. Cedric, S. Colin // Langm. – 2005. – V. 21. – P. 3322–3333.

84. Burghardt, W.R. Molecular orientation and rheology in sheared lyotropic liquid crystalline polymers / W.R. Burghardt // Macromol. chem. and physics. – 1998. – V. 199. – №4. – P. 471-488.

85. Zipfel, J. Influence of shear on lyotropic lamellar phases with different membrane defects / J. Zipfel, J. Berghausen, P. Lindner // Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103. – P. 2841-2849.

86. Капустин, А.П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов / А.П. Капустин. – М.: Наука, 1978.

87. Мандельштам, Л.И. К теории адиабатических вариантов / Л.И. Мандельштам, М.А. Леонтович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1937. – №7. – С. 438-449.

88. Conturo, T. Encoding of anisotropic diffusion with tetrahedral gradients: a general mathematical diffusion formalism and experimental results / T. Conturo // Magnetic Resonance in Medicine. – 1996. – V. 35. – №3. – P. 399-412.

89. Селиванова, Н.М. Самодиффузия в лантансодержащей системе на основе неионного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях по данным ЯМР / Н.М. Селиванова, О.И. Гнездилов, А. Конов // Известия РАН. Серия химическая. – 2008. – №3. – С. 495-498.

90. Mulet, X. Advances in drug delivery and medical imaging using colloidal lyotropic liquid crystalline dispersions / X. Mulet, B.J. Boyd // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – P. 1–20.

91. Guo, Ch. Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery / Ch. Guo, J. Wang, F. Cao, R. Lee, G. Zhai // Drug Discovery Today. – 2010. – V. 15. – P. 1032–1040.

92. Drummond, C. Surfactant self-assembly objects as novel drug delivery vehicles / C. Drummond, C. Fong // *Current Opinion in Colloid Interface Science*. – 2000. – V. 4. – P. 449–456.

93. Lancelot, A. Nanostructured liquid-crystalline particles for drug delivery / A. Lancelot, T. Sierra, J.L.Serrano // *Expert opinion on drug delivery*. – 2014. – V. 11. – P. 547–564.

94. Cortesi, R. Cationic lipid nanosystems as carriers for nucleic acids / R. Cortesi // *New biotechnology*. – 2014. – V. 31. – №1. – P. 44–54.

95. Bitan-Cherbakovsky, L. Structural behavior and interactions of dendrimer within lyotropic liquid crystals, monitored by EPR spectroscopy and rheology / L. Bitan-Cherbakovsky // *The journal of physical chem. B*. – 2012. – V. 116. – №8. – P. 2420–2429.

96. Tomalia, D.A. Dendrimers as multi-purpose nanodevices for oncology drug delivery and diagnostic imaging / D.A. Tomalia, L.A. Reyna, S. Svenson. – 2007.

97. Klajnert, B. Influence of heparin and dendrimers on the aggregation of two amyloid peptides related to Alzheimer's and prion diseases / B. Klajnert // *Biochemical and biophysical research communications*. – 2006. – V. 339. – №2. – P. 577–582.

98. Bitan-Cherbakovsky, L. Complex dendrimer-lyotropic liquid crystalline systems: structural behavior and interactions / L. Bitan-Cherbakovsky // *The Journal of Phys. Chem.* – 2011. – V. 115. – P. 11984–11992.

99. Li, X. Lamellar structures of anionic poly(amido amine) dendrimers with oppositely charged didodecyldimethylammonium bromide / X. Li, T. Imae, D. Leisner, M.A. Lopez-Quintela // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – P. 12170–12177.

100. Селиванова, Н.М. Лиотропные металломезогены на основе неоиногенного сурфактанта и нитратов лантаноидов / Н.М. Селиванова, В.С. Лобков, В.П. Барабанов, К.Х. Салихов, В. Хаазе, Ю.Г. Галяметдинов // *ДАН*. – 2005. – Т. 401. – №3. – С. 352–356.

101. Селиванова, Н.М. Фазовые переходы в лантаноидсодержащей лиотропной жидкокристаллической системе / Н.М. Селиванова, Ю.Ф. Зуев, Ю.Г. Галяметдинов // *Жидк. крист. и их практ. использ.* – 2008. – Т. 1. – №23. – С. 60–67.

102. Селиванова, Н.М. Фазовая диаграмма жидкокристаллической системы вода – деканол – нитрат лантана – монододециловый эфир декаэтиленгликоля / Н.М. Селиванова, А.И. Галеева, А.Б. Конов, О.И. Гнездилов, К.М. Салихов, Ю.Г. Галяметдинов // *Журн. физ. химии*. – 2010. – Т. 84. – №5. – С. 902–907.

103.Селиванова, Н.М. Гибридные люминесцентные материалы на основе лиотропных лантаноидсодержащих мезофаз / Н.М. Селиванова, И.Г. Незамеев, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов // Жидк. крист. и их практич. использ. – 2012. – Т. 1. – №39. – С. 13–20.

104.Selivanova, N.M. Mesogenic and luminescent properties of lyotropic liquid crystals containing Eu(III) and Tb(III) ions / N.M. Selivanova // J. of Physical Chemistry B. – 2012. – V. 116. – №2. – P. 735-742.

105.Selivanova, N.M. Hybrid silica luminescent materials based on lanthanide-containing lyotropic liquid crystal with polarized emission / N.M. Selivanova // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – V. 148. – №.1-2. – P. 110-116.

106.Selivanova, N.M. Lyotropic La-containing lamellar liquid crystals: phase behaviour, thermal and structural properties / N.M. Selivanova // Soft matter. – 2015. – V. 11. – №39. – P. 7809-7816.

107.Ghoreishi, S.M. The interaction between nonionic dendrimers and surfactants electromotive force and microcalorimetry studies / S. Ghoreishi // Langmuir. – 1999. – V. 15. – №6. – P. 1938-1944.

108.Li, X. Lamellar structures of anionic poly(amido amine) dendrimers with oppositely charged didodecyldimethylammonium bromide / X. Li, T. Imae, D. Leisner, M.A. Lopez–Quintela // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V.106. – P. 12170–12177.

109.Forsberg, J.Sc.Y. La–Lu rare earth elements. gmelins handbook of inorganic and organometallic chemistry/ J.Sc.Y. Forsberg. – B.; H.; N.Y.: Springer,1980.– P .234.



## 7. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

### 7.1. Комплексы меди с 4,4'-диалкокси-2-оксибензальанилином в качестве жидкокристаллических парамагнитных спиновых зондов и 4,4'-диалкокси-2-оксибензальанилины<sup>43</sup>

Изобретение относится к новым комплексным соединениям меди, конкретно к комплексам меди с 4,4'-диалкокси-2-оксибензальанилином общей формулы (рис. 7.1).

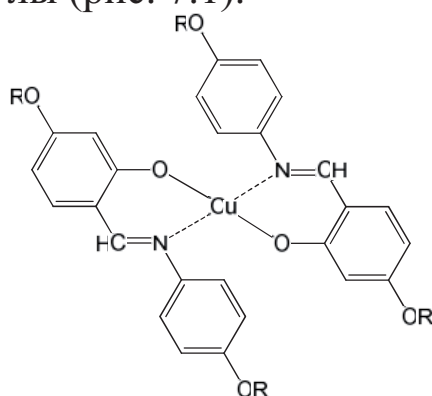


Рис. 7.1. Комплекс меди(II),  $R = C_6H_{13}, C_8H_{17}$

Комплексные соединения меди могут быть использованы в качестве жидкокристаллических парамагнитных спиновых зондов, например, для определения величины параметра порядка жидкокристаллических (ЖК) матриц.

### 7.2. Состав для изготовления угольно-пастового электрода для определения содержания цианид-ионов<sup>44</sup>

Изобретение относится к аналитической химии, в частности к составу для изготовления угольно-пастового электрода (УПЭ), применяемого в вольтамперометрических методах анализа при определении цианид-ионов. Сущность изобретения заключается в том, что состав пасты включает жидкокристаллическое органическое вещество – бис-

<sup>43</sup> Патент № 1085979 от 15.04.1984 г.

Ю.Г. Галяметдинов, Г.И. Иванова, И.В. Овчинников

<sup>44</sup> Патент № 1749820 от 23.07.1992 г.

Н.А. Улахович, Д.З. Закиева, Ю.Г. Галяметдинов, Г.К. Будников, А.В. Дукина

[4-N(4'-гептилоксибензоилокси)-бензальдимино-N-доде-цил-2-олят] меди (II) в количестве 10 – 15 масс.%, парафин 17 – 20 масс.% и остальное угольный порошок. Определению  $CN^-$  – ионов не мешает присутствие бромидов, хлоридов, сульфидов, оксалатов, радонидов.  $C_{мин.} = 5,7 \times 10^{-9}$  моль/л.

### **7.3. Ферментативный электрод для определения концентрации тиохолиновых эфиров<sup>45</sup>**

Изобретение относится к электрохимическим устройствам, используемым в аналитической химии, в частности для определения субстратов и ингибиторов холинэстеразы, и может быть использовано в медицине, токсикологии и анализе объектов окружающей среды.

Целью изобретения является повышение чувствительности, долговечности, стабильности и уменьшение токсичности электрода.

Указанная цель достигается тем, что в электроде, включающем токосъемник, электролитически связанный с мембраной, содержащей холинэстеразу, упомянутый токосъемник выполнен из пластины и покрыт ковалентно связанным с ней бис-гидразон-1,1-диацетил-ферроценом.

### **7.4. Применение жидких кристаллов с гигантской диамагнитной анизотропией для изучения структур доменов в магнитных материалах<sup>46</sup>**

Статья посвящена недисплейным применениям жидких кристаллов (ЖК) в материаловедении. Тонкие слои ЖК при нанесении на изучаемую поверхность в виде свободной пленки и наблюдении в поляризационный микроскоп могут использоваться в научных исследованиях и высоких технологиях для визуализации неоднородных магнитных полей (Н-полей) на поверхности различных материалов [1]. Физической основой для визуализации Н-полей является исходная упорядоченность ЖК. Она может быть нарушена под воздействием Н-полей, что можно использовать для их визуализации на

---

<sup>45</sup> Патент №1741047 от 15.06.1992 г.

Ю.Г. Галяметдинов, Г.А. Евтюгин, Е.В. Сунцов, В.З. Латыпова

<sup>46</sup> Оптический журнал, 2005, Т. 72

Ю.Г. Галяметдинов, П.А. Кузнецов, М.Г. Томилин

срезах различных материалов. Приводятся результаты применения ЖК для изучения собственной структуры доменов в магнитных материалах. При этом метод ЖК сопоставляется с традиционным методом магнитных эмульсий.

Природа переориентации молекул ЖК под действием Н-поля впервые была объяснена известным русским физиком В.К. Фредериксом. Он дал теоретическое описание порогового характера деформации плоскопараллельного слоя нематических ЖК (НЖК) под воздействием Н-поля и стенок ячейки [3]:

$$k \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \chi_a H^2 \sin \varphi \cos \varphi = 0, \quad (7.1)$$

где  $\varphi$  – угловые отклонения, вызванные воздействием поля;  $k$  – коэффициенты упругости;  $\chi_a$  – диамагнитная анизотропия.

Он также определил выражение для порогового поля  $H_{th}$  и толщины слоя  $h_{th}$ :

$$H_{th} h_{th} = \pi \sqrt{k / \chi_a}. \quad (7.2)$$

Позднее этот подход был использован для описания деформации НЖК совместно электрическими и магнитными полями. Эффект переориентации молекул НЖК, описываемый уравнением (7.2), получил в современной научно-технической литературе название эффекта Фредерикса. В настоящей работе он используется для визуализации локальных неоднородных Н-полей на поверхности тонких кобальт-содержащих металлических пленок.

Дальнейшее развитие теории продольных и поперечных деформаций в НЖК получила для случая двумерных деформаций поля директора  $L(x, y)$  в замкнутых криволинейных объемах под действием неоднородных магнитных полей [2].

Принцип визуализации Н-полей методом НЖК основан на соответствии направления директора  $L$  с направлением локального поля  $H$ . Директор  $L$  по направлению стремится совпасть с направлением поля  $H$ , осуществляя тем самым реализацию пространственного распределения вдоль слоя НЖК интенсивности проходящего или отраженного поляризованного света. В результате возникает оптическая картина, характеризующая распределение неоднородного Н-поля на граничащей поверхности. Градиенты интенсивности света  $\nabla I$  пропорциональны градиенту показателя преломления  $\nabla n$ , которые, в свою

очередь, пропорциональны угловым градиентам  $\nabla \varphi$ . Связь между этими параметрами описывается известными уравнениями.

Метод НЖК характеризуется двумя отличительными особенностями: возможностью плавного и локального изменения фазовой задержки в слое. Для регистрации локальных деформаций в слой ЖК освещается на просвет или отражение, и возникающая интерференционная картина наблюдается в скрещенных поляризаторах.

Для изучения топографии Н-полей в магнитных материалах обычно использовались либо метод магнитных эмульсий, либо эффекты Фарадея [3, 4]. Так, например, при изучении минералов получаемая с помощью эмульсий картина магнитных доменов выглядит хаотичной, и ее расшифровка вызывает трудности. Для расшифровки возникающей картины был использован метод НЖК. Оба метода выявили подобную доменную структуру, однако они позволяют извлечь различную информацию. Метод эмульсий нуждается в проведении дополнительных исследований для объяснения визуализированной структуры. Метод ЖК, напротив, дает дополнительную информацию о структурных неоднородностях изучаемой поверхности и выявляет направления намагничивания в каждой точке поверхности, в том числе внутри отдельных блоков и зерен [5]. В каждом блоке домены имеют регулярную ориентацию, и вся картина обретает ясность.

Тонкие пленки в виде двойных слоев  $(YLa)_3Fe_5O_{12}$ , выращенные на подложке  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , используются в запоминающих устройствах с высокой плотностью записи информации, основанных на переориентации цилиндрических магнитных доменов (ЦМД). Магнитооптические дефекты в упорядочении доменов могут явиться причиной дефектов в работе запоминающих устройств. Это явилось причиной изучения цилиндрических магнитных доменов.

Вектор Н-поля в пленке может быть направлен параллельно или перпендикулярно к вектору оптической поляризации  $P$ . Когда  $H \perp P$ , визуализацию ЦМД можно осуществить с помощью магнитооптического эффекта Фарадея. Когда  $H \parallel P$ , эффект Фарадея не позволяет визуализировать ЦМД, однако это можно осуществить с помощью НЖК. Метод НЖК позволил визуализировать различные структуры магнитных доменов: полосчатые, лабиринтные и цилиндрические [6,7].

Было также установлено, что регулярные структуры магнитных доменов искажаются под воздействием локальных неоднородностей или дефектов в материале.

Все это предопределило обращение к методу НЖК для решения поставленной задачи. Тонкие аморфные пленки на основе сплавов Со используются в качестве нового материала для экранирования Н-полей в судостроении. Эти пленки получили название аморфных по результатам рентгеноструктурных исследований, хотя структура поверхности таких пленок изучена недостаточно. Магнитная структура аморфных пленок сильно зависит от технологии их изготовления. Для выявления их магнитной структуры использовались методы магнитной эмульсии и жидких кристаллов.

Размеры магнитных доменов в аморфных пленках на основе сплавов Со оказались меньше, чем разрешающая способность оптического микроскопа. Для увеличения размеров доменов дополнительно прикладывалось Н-поле от постоянного магнита. Изображения магнитных доменов, полученные обоими методами (рис. 7.2 и 7.3), дали сходные результаты, отражающие существенную неоднородность выявленных магнитных структур. Для достоверного получения каждого воспроизводимого изображения слой магнитной эмульсии или ЖК многократно наносился или смывался с изучаемого образца до осуществления окончательной регистрации. Магнитные домены были выявлены только на небольшой части поверхности образца. Время формирования картины доменов составило длительный период «экспонирования»: от одного до двух дней. Оба метода выявили различия в картине доменов в зависимости от термообработки образцов. Наблюдались также некоторые различия в структурах магнитных доменов, полученных разными методами.

Методом магнитной эмульсии были визуализированы домены с различной ориентацией и размерами двух разных масштабов порядка 1 и 10 мкм (рис. 7.2).

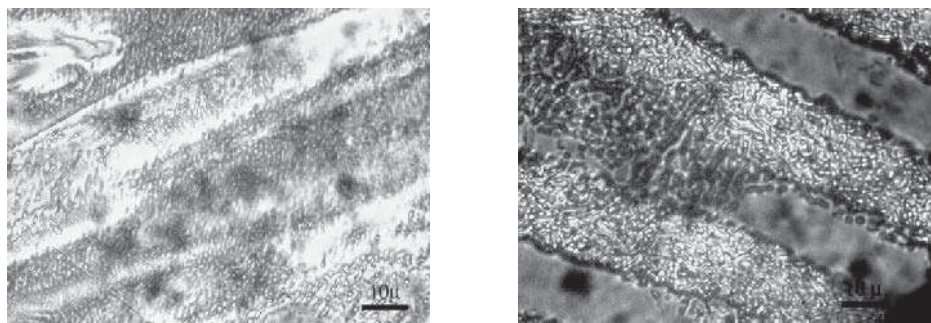


Рис. 7.2. Изображения доменов на поверхности аморфных пленок, визуализированные методом эмульсий. Видны полосчатые структуры размером в 10 мкм и мелкие домены размером порядка 1 мкм.  $T=20^{\circ}\text{C}$



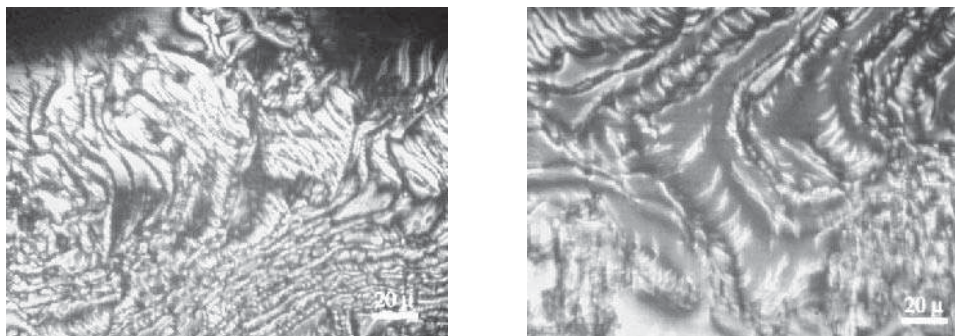


Рис. 7.3. Изображения магнитных доменов на поверхности аморфных пленок, визуализированные методом НЖК (МБА:ЭБА), размером от 1 до 10 мкм,  $T=20^{\circ}\text{C}$ . Домены наблюдаются внутри визуализированных поликристаллических зерен

С помощью НЖК была выявлена морфология поверхности пленки, содержащие зерна различного химического состава, протекорированные в различные цвета. Этот результат имеет принципиальный характер: теперь можно изучать причину неоднородности магнитных структур материалов не вслепую, а в связи с однородностью структуры образцов. Размеры доменов в зернах были в пределах от 1 до 10 мкм, а в редких случаях до 20 мкм. По сравнению с методом эмульсий НЖК могут использоваться для определения напряженности магнитных полей индивидуальных доменов. Пороговая напряженность  $H$ -поля индивидуального домена, вызывающая переориентацию слоя НЖК, рассчитывается из уравнения равновесия с полярной энергией сцепления с поверхностью, лежащей в пределах  $10^{-2}$ -  $10^{-3}$  эрг/см<sup>2</sup> [1].

Хорошо изученные НЖК типа МБА имеют величину диамагнитной анизотропии  $\Delta\chi < 120 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ . Для сокращения «экспозиции» и увеличения чувствительности к  $H$ -полю был использован новый класс ЖК, содержащий редкоземельные металлы с гигантской величиной магнитной анизотропии, обусловленной в основном вкладом парамагнитной анизотропии, вносимым ионами лантаноидов. Слои металломезогенов на основе редкоземельных металлов переориентировались  $H$ -полем доменов за доли секунды. В работе использовались ЖК координационные соединения оснований Шиффа с ионами Tb(III) –  $\text{L}_3\text{Tb}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_3$ . Структура соединения (рис. 7.4) и его пространственная конфигурация (без алкилсульфатных групп) (рис. 7.5) приведены ниже.

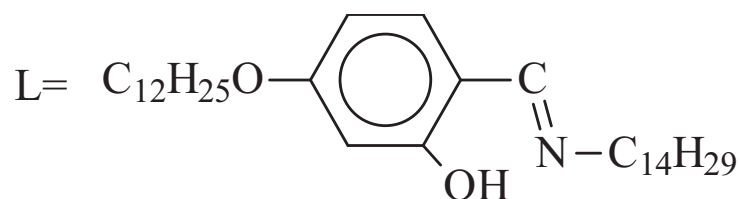


Рис. 7.4. Структура соединения

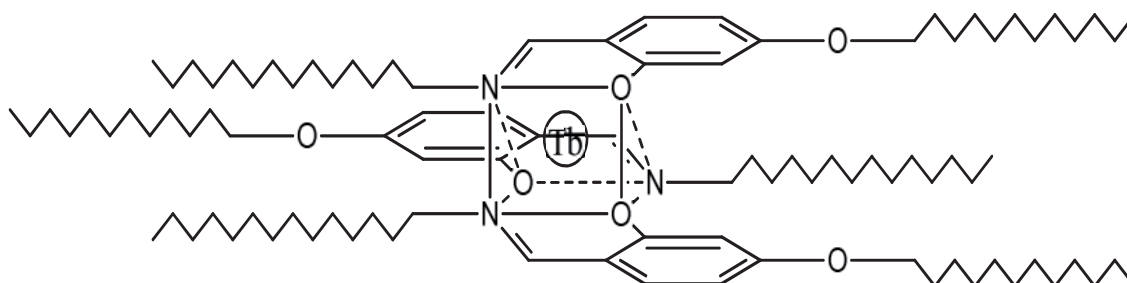


Рис. 7.5. Пространственная конфигурация соединения

Полная ориентация нематиков обычно достигается в полях 0,1–0,2 Т. Для полной ориентации типичных диамагнитных смектиков с  $\Delta\chi = 20 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$  вследствие большой вязкости требуются магнитные поля  $\sim 2\text{--}3 \text{ Т}$  в окрестности  $T = T_{s-i}$ . Однако, для применённых парамагнитных мезофаз значения  $\Delta\chi$  по крайней мере на порядок выше и, следовательно, величины поля в 0,2 Т должно быть вполне достаточно для максимального ориентирования. Используемый термотропный ЖК материал имел температуру мезофазы ТК 84 СЖК 115 ИЖ и гигантскую величину  $\Delta\chi = -22800 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ . Это приводило к быстрой переориентации слоя ЖК под воздействием Н-полей доменов. Другой особенностью этого класса соединений является их способность к переохлаждению. После охлаждения образца из изотропной фазы до комнатной температуры с небольшой скоростью (2–3 град/мин) он сохраняет зарегистрированную в мезофазе структуру доменов. Этот «эффект памяти» открывает новые возможности для их изучения.

На рис. 7.6 а показана структура доменов, полученная в мезофазе СЖК. При охлаждении образца до твердокристаллического состояния (рис. 7.6 б) материал сохраняет изображения доменов и в твердой фазе, наблюдаемые на фоне поликристаллической структуры. В поляризационный микроскоп домены наблюдаются в цвете, что позволяет легко отличить их от изображения зерен. Изображения доменов в твердой фазе ЖК материала могут сохраняться длительное время, что повышает удобства в обработке полученных изображений структур. Расчеты показывали, что применение новых материалов сокращает время визуа-

лизации структур магнитных доменов на четыре порядка и повышает чувствительность метода на один порядок. Напряженность магнитного поля на границе ЖК с доменами составила примерно  $1 \cdot 10^{-1}$  эрг/см<sup>2</sup>, что примерно на порядок выше энергии сцепления молекул ЖК с поверхностью. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментом.

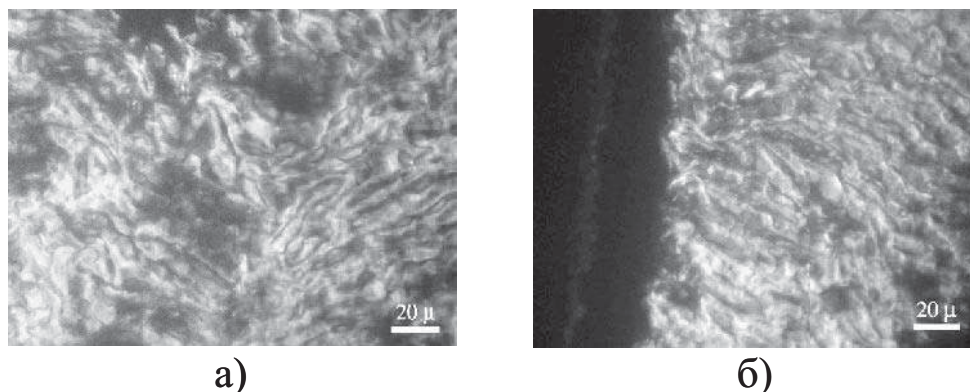


Рис. 7.6. Картина магнитных доменов (темные области на фоне зерен), полученная с помощью ЖК на основе  $L_3Tb(C_{12}H_{25}SO_4)_3$  в смектической фазе

Проведенный анализ позволил уточнить представление об аморфности исследуемых пленок, что справедливо при изучении малых размеров образцов рентгеновскими методами. Методом оптической микроскопии с использованием термотропных жидких кристаллов надежно установлена поликристаллическая структура «аморфных» пленок. Этот результат открывает новые возможности в изучении природы неоднородных магнитных структур материала и ее связи с морфологией образцов.

Метод ЖК является независимым физическим методом для визуализации структуры доменов на поверхности магнитных материалов в статическом и динамическом режимах, обладающим высокой чувствительностью и пространственным разрешением.

Метод ЖК показал свою эффективность при изучении неоднородных магнитных полей на поверхности минералов, пленок ферромагнитных материалов и аморфных пленок на основе сплавов кобальта. Достоинством метода ЖК по сравнению с методом магнитных эмульсий является возможность визуализации неоднородных магнитных полей на поверхности материалов одновременно с визуализацией структурных неоднородностей материалов. Этим открываются новые возможности в изучении природы неоднородных магнитных структур материала и ее связи с морфологией образцов. Другим достоинством

метода ЖК является его метрологические возможности, позволяющие осуществлять расчет напряженности локальных магнитных полей на поверхности материалов.

Слои ЖК, охлажденные до твердокристаллического состояния, сохраняют зарегистрированное в мезофазе изображение неоднородных магнитных полей и структурных неоднородностей в твердо-кристаллическом состоянии (эффект памяти).

### **7.5. Лиотропная жидкокристаллическая композиция<sup>47</sup>**

Изобретение относится к жидкокристаллическим материалам и может быть использовано в качестве бездефектных люминесцентных оптических сред в электрооптических и магнитооптических устройствах. Описывается лиотропная жидкокристаллическая композиция, которая включает в качестве оксиэтилированного поверхностно-активного вещества 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис[29-гидрокси(3,6,9,12,15,18,21,24,27-оксаноакозанокси)]-пента-цикло[19.3.-1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25)3,5,7(28)9,11,13(27)15,17-19(26)21,13-додекаен, гексагидрат нитрата европия и в качестве растворителя - этиловый спирт. Композиция содержит компоненты в следующем соотношении, масс. %: указанное оксиэтилированное поверхностно-активное вещество - 55-79, гексагидрат нитрата европия - 12-35, этиловый спирт - 5-33. Решение технической задачи позволяет создать лиотропную жидкокристаллическую композицию, превосходящую известную по эффективности люминесценции в 12 раз и времени жизни люминесцентного свечения в среднем в 2 раза.

### **7.6. Трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дионо]-[1,10-фенантролин] европия в качестве люминесцентного материала<sup>48</sup>**

Изобретение относится к комплексным соединениям лантаноидов, в частности к новому соединению трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дионо]-[1,10-фенантролин]европия (рис. 7.7).

---

<sup>47</sup> Патент №2371465 от 26.12.2007

Ю.Г. Галяметдинов, И.С. Антипин, Н.М. Селиванова, В.С. Лобков, С.Е. Соловьева, Ю.Г. Штырлин, Ю.В. Бадеев, А.И. Коновалов

<sup>48</sup> Патент № 2499022 от 29.05.2012

А.А. Князев, Е.Ю. Молостова, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов

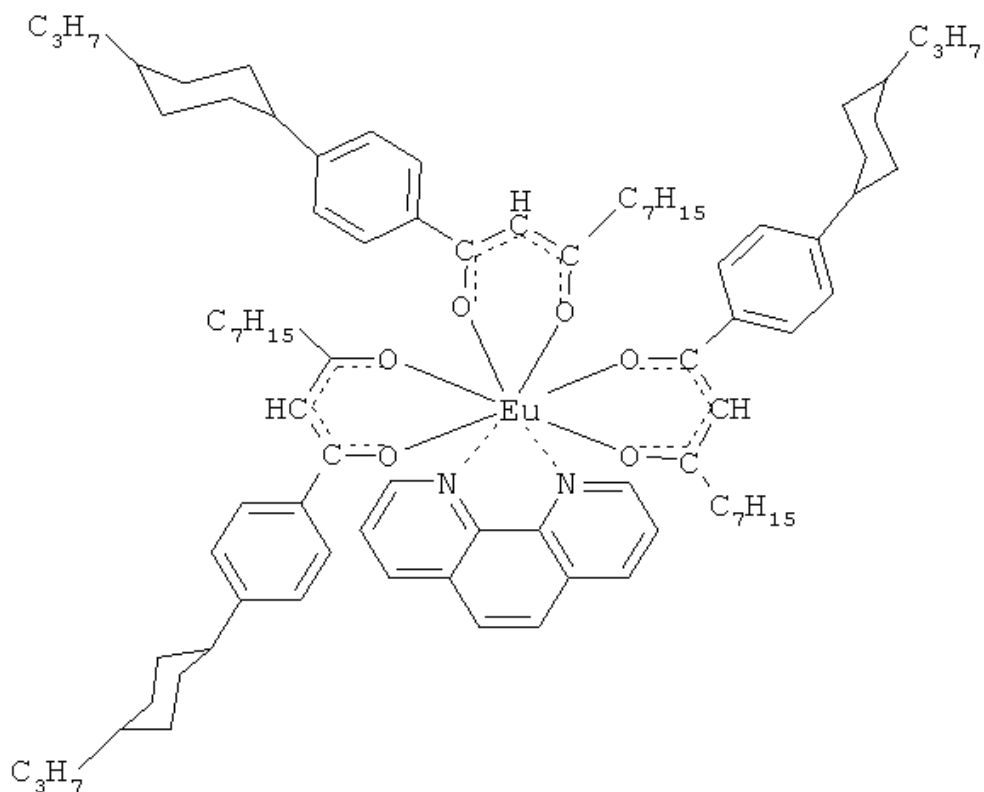


Рис. 7.7. Структурная формула трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дионо]-[1,10-фенантролин]европия

Данное соединения может быть использовано в качестве люминесцентного материала. Заявленное соединение обеспечивает получение люминесцентного материала в виде оптически прозрачных пленок, обладающих по сравнению с ближайшим аналогом в два раза более эффективной люминесценцией в красной области спектра и превышающей в 5 раз светопропускающей способностью.

### Список литературы

1. Томилин, М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью / М.Г. Томилин. – СПб.: Политехника, 2001.
2. Aero, E.L. Magneto-optical effects in nematic liquid-crystals and Frederix transitions in inhomogeneous fields / E.L. Aero // Optika i spektroskopiya. – 1988. – V. 65. – №2. – P. 342-349.
3. Tomilin, M.G. The application of thin nematic liquid crystal layers to mineral analysis / M.G. Tomilin, G.Y. Ivanyuk // Liq. crystals. – 1993. – V. 14. – №5. – P. 1599-1606.



4. Tomilin, M.G. LC vision: the application to magnetic material domains investigations / M.G. Tomilin, P.A. Kuznetsov, Y.G. Galyametdinov // *Molec. cryst. and liq. crystals.* – 2005. – V. 438. – №1. – P. 91-100.
5. Müller, H.J. Magnetic susceptibilities and the order parameters of some 4, 4'-disubstituted biphenyl cyclohexanes / H. Müller, W. Haase // *Journal de physique.* – 1983. – V. 44. – №10. – P. 1209-1213.
6. Galyametdinov, Y.G. Synthesis and magnetic investigations on rare-earth-containing liquid crystals with large magnetic anisotropy / Y.G. Galyametdinov, Y.G. Athanassopoulou, M., Griesar, Kye // *Chemistry of materials.* – 1996. – V. 8. – №4. – P. 922-926.
7. Galyametdinov, Yu.G. Synthesis, mesomorphism, and unusual magnetic behaviour of lanthanide complexes with perfluorinated counterions / Yu.G. Galyametdinov, W. Haase, L. Malykhina // *Chemistry-A European Journal.* – 2001. – V. 7. – №1. – P. 99-105.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Открытые более 130 лет назад жидкие кристаллы на сегодняшний день глубоко вошли в различные аспекты повседневной жизни. Это электрооптические устройства, сенсоры, индикаторы, детергенты, косметические средства. Перспективными современными направлениями практического приложения жидкокристаллических систем являются области создания мягких наноматериалов, молекулярная оптоэлектроника биология и медицина. Наличие в мезогенной системе иона металла, позволяет существенно модифицировать ее структурные и физико-химические свойства и создавать материалы с необычными электрическими, магнитными и оптическими характеристиками. В настоящее время металлсодержащие ЖК или металломезогены рассматриваются как отдельный класс жидкокристаллических систем. Анализ работ, показывает что металломезогены имеют большой потенциал как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях, открывая возможности дизайна новых молекулярных систем, сочетающих возможности организованных в нано– и макромасштабе структур с уникальными магнитными, электрическими и фотофизическими свойствами.

На сегодняшний день исследованиями в данном направлении занимаются ученые Бельгии, Великобритании, Германии, Испании. В монографии отражены результаты изучения металломезогенов российскими учеными, с целью обозначить их приоритетное место в мировом научном сообществе.

Авторы полагают, что данная монография является не только отражением истории зарождения и развития интересного и практически важного направления в области координационной и физической химии, но и послужит примером успешных подходов к решению научных задач более широкого круга.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

*Юрий Геннадьевич Галяметдинов*

*Андрей Александрович Князев*

*Наталья Михайловна Селиванова*

# МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

*Ответственный за выпуск доц. С. В. Шилова*

Подписано в печать 27.06.2018

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

15,57 усл. печ. л.

16,75 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ 90/18

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68