


На правах рукописи

ТУРАНОВА ОЛЬГА АЛЕКСЕЕВНА



**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ β -АМИНОВИНИЛКЕТОНОВ.
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА.**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2003

Работа выполнена в Казанском физико-техническом институте КНЦ РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Галяметдинов Юрий Геннадьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Глебов Александр Николаевич
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Мустафина Асия Рафаэловна

Ведущая организация: Казанский государственный университет

Защита состоится 7 октября 2003г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 4 сентября 2003г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Третьякова А.Я.

2003-А
13.884

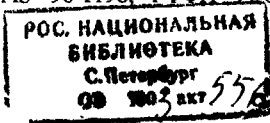
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Жидкокристаллические координационные соединения (металломезогены) – междисциплинарное направление, возникшее на стыке химии координационных соединений и физики жидких кристаллов. Наличие атома металла в молекуле мезогена приводит к способности мезофазы откликаться на слабые внешние (магнитные, электрические, температурные, оптические и т.п.) воздействия. Это свойство металломезогенов значительно расширяет возможность исследования жидкокристаллического состояния и служит основой практического применения. Ключевой проблемой в области создания металломезогенов является установление взаимосвязи «молекулярное строение – надмолекулярная организация – физико-химические свойства».

На данный момент довольно широко исследованы жидкокристаллические соединения d-элементов с β-дикетонами, порфиринами и основаниями Шиффа. Значительная работа проделана по получению и исследованию комплексов редкоземельных элементов с основаниями Шиффа, обладающих большой магнитной анизотропией и управляемых слабыми магнитными полями. Однако, к началу данной работы, мало внимания было уделено таким потенциальным жидкокристаллическим системам, как β-аминовинилкетоны и их координационные соединения. О получении и свойствах их лантаноидсодержащих жидкокристаллических комплексов до наших исследований не сообщалось. В тоже время, известная близость структуры оснований Шиффа и β-аминовинилкетонов, а также более высокая анизотропия геометрии молекул последних, позволяет предполагать большую склонность к мезогенности этих соединений.

Данная работа посвящена синтезу и изучению некоторых физико-химических свойств β-аминовинилкетонов, как лигандных систем, и комплексов, полученных на их основе. Выбранная тема связана с выявлением закономерностей влияния молекулярной структуры соединений на их мезоморфные свойства и относится к области фундаментальных исследований. Данное направление является *актуальным*, так как послужит основой молекулярного дизайна жидкокристаллических соединений с востребованными свойствами и более глубокому пониманию сущности жидкокристаллического состояния.

Работа выполнена в лаборатории молекулярной радиоспектроскопии Казанского физико-технического института КНЦ РАН в соответствии с координационными планами Российской Академии Наук № 01.92. 000 9642 (1989-1997 г.) по темам: «Исследование строения и молекулярного движения жидких кристаллов (в особенности жидкокристаллических металлокомплексов), а также жидких и замороженных растворов и высокополимерных матриц методами магнитной радиоспектроскопии», «Синтез и исследование металлосодержащих жидких кристаллов и растворов парамагнетиков радиоспектроскопическими методами» (№ 01.9.70005244 (2000-2003)) и поддержана грантами РФФИ 96-03-32725, INTAS 96-1198, РФФИ 99-03-32716, РФФИ 03-03-32571, BRHE REC 007 (2001).



Цели и задачи работы. Цель диссертационной работы состоит в разработке путей получения новых жидкокристаллических координационных соединений на основе β -аминовинилкетонов и некоторых других N,O- и N₂N- донорных лигандов, а также в установлении закономерностей влияния структурных факторов на мезоморфные и физико-химические свойства синтезированных продуктов. Для достижения поставленной цели в ходе работы решались следующие задачи:

- 1) разработка методов синтеза и установление строения замещенных β -аминовинилкетонов и их комплексов с рядом d- и f-элементов;
- 2) синтез разнолигандных комплексов лантаноидов с β -дикетонами и некоторыми лигандами N,O- и N₂N- донорного типа (основания Шиффа, β -аминовинилкетоны, фенантролин);
- 3) установление типов мезофаз, способов надмолекулярной организации и параметров фазовых переходов синтезированных веществ;
- 4) определение закономерности влияния заместителей в лигандах, природы координационного центра и конформации координационного узла на жидкокристаллические свойства полученных соединений;
- 5) изучение влияния магнитного поля на ориентационные свойства объектов исследования

Научная новизна. В настоящей работе впервые:

- синтезирован широкий ряд β -аминовинилкетонов, используемых далее в качестве лигандов, и их комплексов с некоторыми d- и f-элементами;
- получена серия жидкокристаллических аддуктов β -дикетонатов лантаноидов с основаниями Льюиса и показано влияние лигандов на ход синтеза и мезоморфные свойства продуктов;
- определены мезоморфные характеристики соединений;
- продемонстрировано влияние длины и полярности заместителей, а также природы противоиона на жидкокристаллические свойства исследуемых соединений;
- показано влияние металла и конформации координационного узла на проявление мезоморфизма в комплексах d- и f-элементов с β -аминовинилкетонами;
- изучены магнитные и магнитооптические свойства лантаноидсодержащих мезогенов на основе β -аминовинилкетонов.

Практическая значимость работы. Разработаны пути и предложены методики синтеза новых жидкокристаллических координационных соединений. Установленные закономерности влияния молекулярной структуры веществ на их мезоморфизм могут быть использованы для целенаправленного синтеза металломезогенов с заранее заданными свойствами. Получение новых лантаноидных комплексов с большой магнитной анизотропией и, следовательно, легче ориентируемых магнитными полями, создает предпосылки для развития магнитооптики жидких кристаллов. Сочетание люминесцентных и жидкокристаллических свойств синтезированных аддуктов β -дикетонатов лантаноидов с лигандами N, O- и N₂N- донорного типа позволит на их основе создать

высокоэффективные фотоактивные среды для оптических усилителей органических светодиодов.

На защиту выносятся:

1. Данные о методах получения 120 жидкокристаллических соединений.
2. Данные о строении и мезоморфных свойствах полученных веществ на основ спектроскопических, термооптических, рентгенофазовых методов исследований
3. Заключение о влиянии структурных факторов на параметры жидкокристаллического состояния.
4. Результаты исследования магнитных и магнитооптических свойств некоторы металломезогенов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации обсуждались на IV Международной конференции по металломезогенам (Четраро, Италия, 1995), XX XXI Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Ростов-на-Дону - 2001, Киев - 2003); Конференции молодых учёных КФТИ КНЦ РАН (Казань, 2002); Итоговой научной конференции КФТИ КНЦ РАН (Казань 2003), VII Европейской конференции по жидким кристаллам (Йако, Испания, 2003), **Публикации.** По теме диссертации имеется 12 печатных работ.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 129 страница: машинописного текста и содержит 14 рисунков, 14 таблиц и приложение. Диссертация состоит из введения и шести глав, выводов и списка литературы из 14 наименований.

Основное содержание работы.

Во введении рассмотрена актуальность проблемы, определена общая цель исследования, сформулированы основные вопросы и задачи работы.

В первой главе приведен обзор литературы о жидких кристаллах, их классификация. Рассмотрены ориентационные свойства мезогенов и физико-химические методы их исследования. Основное внимание уделено координационным жидкокристаллическим соединениям и влиянию структуры лиганда и координационного центра на мезоморфные свойства.

Вторая глава посвящена синтезу новых жидкокристаллических лигандов: алкил- и алкоксисамещенных β-аминовинилкетонов, получение которых проводили по схеме:

Схема I.

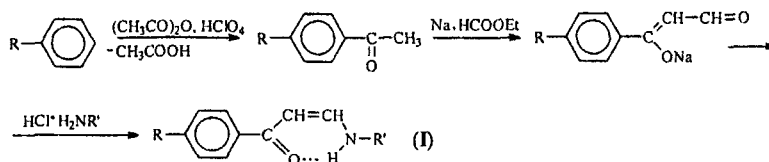


Таблица 1. Температуры фазовых переходов и ширина мезофазы β-аминовинилкетонов структуры (I)

№	R	R'	Температуры фазовых переходов, °C			Интервал мезофазы, ΔT, °C
			Cr-S _A *	Cr(S _A)-N	S _A (N)-I	
1	C ₉ H ₁₉ O	PhOCH ₃	-	124	185	61
2	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₂ H ₅	130	169	201	71
3	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₃ H ₇	128	176	192	64
4	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₄ H ₉	129	186	195	66
5	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₅ H ₁₁	132	188	191	59
6	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₆ H ₁₃	99	193	194	95
7	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₇ H ₁₅	98	-	189	91
8	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₈ H ₁₇	104	-	190	86
9	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₉ H ₁₉	106	-	188	82
10	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₁₀ H ₂₁	118	-	189	71
11	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₁₁ H ₂₃	86	-	184	98
12	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₁₂ H ₂₅	108	-	181	73
13	C ₉ H ₁₉ O	PhCH ₃	130	-	169	39
14	C ₉ H ₁₉ O	PhC ₂ H ₅	128	-	162	34
15	C ₉ H ₁₉ O	PhC ₄ H ₉	112	-	167	55
16	C ₉ H ₁₉ O	PhC ₇ H ₁₅	122	-	173	51
17	C ₇ H ₁₅ O	C ₁₂ H ₂₅	46	-	55	9
18	C ₁₂ H ₂₅ O	C ₁₀ H ₂₁	45	-	52	7
19	C ₁₂ H ₂₅ O	C ₁₂ H ₂₅	59	-	64	5
20	C ₁₂ H ₂₅ O	C ₁₆ H ₃₃	-	-	74	-
21	C ₁₂ H ₂₅ O	C ₁₈ H ₃₇	-	-	76	-
22	C ₁₂ H ₂₅ O	PhOC ₈ H ₁₇	160	-	180	20
23	C ₇ H ₁₅	PhOC ₈ H ₁₇	118	-	176	58
24	C ₉ H ₁₉ O	PhNO ₂ -п	83	-	210	127
25	C ₉ H ₁₉ O	PhBr-п	102	-	235	133
26	C ₉ H ₁₉ O	PhCl-п	98	-	228	130
27	C ₉ H ₁₉ O	PhF-п	102	-	175	73
28	C ₉ H ₁₉ O	PhCN-п	87	-	212	125
29	C ₇ H ₁₅	PhNO ₂ -п	108	-	183	75
30	C ₇ H ₁₅	PhBr-п	157	-	210	53
31	C ₇ H ₁₅	PhCl-п	142	-	214	72
32	C ₇ H ₁₅	PhF-п	103	-	158	55
33	C ₇ H ₁₅	PhCN-п	143	164	171	58

* Cr – кристаллическая фаза, S_A – смектическая А фаза, N – нематическая фаза, I – изотропная фаза.

Все синтезированные β-аминовинилкетоны устойчивы на воздухе и при нагревании. Методами ЯМР и ИК-спектроскопии установлено, что полученные

соединения имеют кетоенаминное строение (I) с псевдоароматическим циклом, образованным внутримолекулярной водородной связью. Жидкокристаллические свойства исследованы методом полигермической поляризационной микроскопии.

Значительное влияние на мезоморфные свойства оказывает природа заместителя кетонового фрагмента R (таблица 1). Соединения, у которых алкильный радикал связан с бензольным кольцом посредством метиленовой группы, имеют более низкие температуры фазовых переходов, чем их алкоксипроизводные аналоги. Непосредственное присоединение атома кислорода к ароматической части молекулы алкоксипроизводных усиливает молекулярную поляризуемость вследствие сопряжения его неспаренных электронов с π -электронной системой ароматических колец молекулы. Кроме того, в результате электроотрицательности атома кислорода в молекуле образуется диполь, который приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и увеличению термостабильности мезофазы. При последовательном увеличении числа атомов углерода n в N-арильном заместителе R' наблюдается альтернация температур просветления (фазового перехода S(N)-I) (рис. 1а).

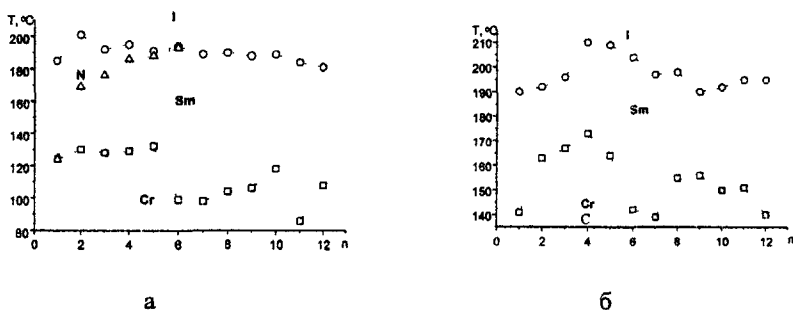
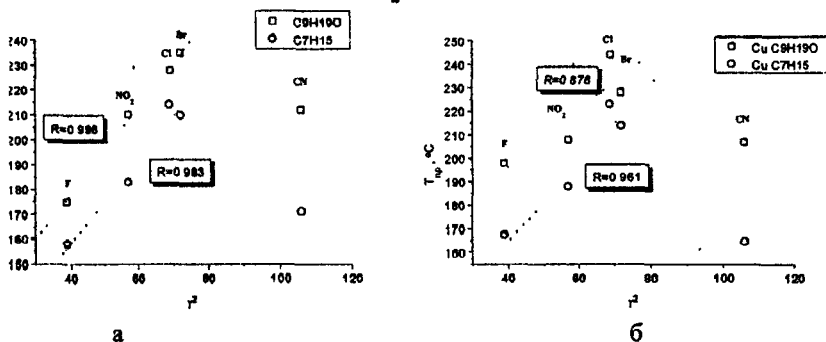


Рисунок 1. Зависимость температур фазовых переходов β -аминовинилкетонов (а) и их комплексов с Cu (б) от числа атомов углерода (n) в N-алкильной цепи заместителя $R'=C_nH_{2n+1}O$, (соед. 1-12 в табл. 1, 2).

Ослабление межмолекулярного взаимодействия в N-алкилзамещенных β -аминовинилкетонах ($R'=C_nH_{2n+1}$), вследствие уменьшения в их молекулах числа бензольных колец, приводит к сужению температурного интервала существования мезофазы (табл.1). Дальнейшее удлинение N-алкильных цепочек ($R' \geq 16$, соед. 20,21, табл.1) ведет к разрыхлению ими жидкокристаллической наноструктуры и полному исчезновению мезоморфных свойств.

Наличие в молекуле β -аминовинилкетона полярных групп вызывает дополнительные диполь-дипольные межмолекулярные взаимодействия. Следствием этого процесса является увеличение термостабильности и ширины

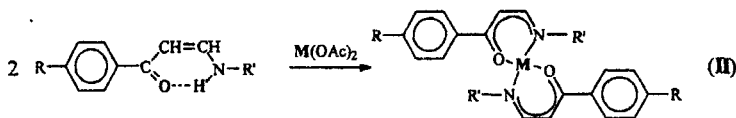
зофазы. Корреляция температур просветления N-акцепторзамещенных β -иновинилкетонов с анизотропией поляризуемости замещенных бензолов (γ^2) (с. 2а) подтверждает, что термостабильность мезофазы этих соединений разделяется, главным образом, вкладом анизотропии поляризуемости заместителей в общую анизотропию поляризуемости молекулы.



рисунк 2. Зависимость температур просветления (Т пр) β -аминовинилкетонов (а) и их мплексов с Cu (II) (б) от вклада анизотропии поляризуемости заместителя (γ^2).

третьей главе описывается синтез жидкокристаллических комплексов β -иновинилкетонов с некоторыми d-элементами (M=Cu, Pd, VO, Co). осматривается влияние заместителей в лигандах и геометрии ординационного узла на мезоморфные свойства. Комплексные соединения лучали согласно схеме II:

Схема II.



Образование продуктов подтверждено данными элементного анализа, ЭПР-, К-спектроскопии, индивидуальность - методом тонкослойной хроматографии. тектры ЭПР комплексов Cu(II) являются типичными для хелатных соединений с анс-плоскоквдратной конформацией координационного узла ($g_{\parallel}=2.218$, $A_{\parallel}=158$ $g_{\perp}=2.053$, $A_{\perp}=16$ Э). Отсутствие нематической фазы (стремление к тектогенности), возрастание температур фазовых переходов и уменьшение птервала существования мезофазы в металломезогенах (табл. 2) объясняется иеличением межмолекулярного взаимодействия молекул комплексов по авнению с лигандами. Характер зависимости температур фазовых переходов

соединений Cu(II) от длины и природы торцевых алкильных заместителей (R, R' аналогичен таковому для органических жидких кристаллов. Влияние длины N алкильного радикала на температуры фазовых переходов показано на рис. 16.

Таблица 2. Температуры фазовых переходов в комплексах с Cu (II) структуры (II)

№	R	R'	Температуры фазовых переходов, °C		Интервал мезофазы, ΔT, °C
			Cr-S _A	(Cr)S _A -I	
1	C ₉ H ₁₉ O	PhOCH ₃	141S ₁ ;144S ₂	190	49
2	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₂ H ₅	163S ₁ ;176S ₂	192	29
3	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₃ H ₇	167S ₁ ;187S ₂	196	29
4*	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₄ H ₉	173	210	37
5*	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₅ H ₁₁	164	209	45
6	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₆ H ₁₃	142	204	62
7*	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₇ H ₁₅	139	197	58
8	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₈ H ₁₇	155	198	43
9	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₉ H ₁₉	156	190	34
10*	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₁₀ H ₂₁	150	192	42
11*	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₁₁ H ₂₃	151	195	44
12	C ₉ H ₁₉ O	PhOC ₁₂ H ₂₅	140	195	55
13	C ₉ H ₁₉ O	PhCH ₃	110	167	57
14	C ₉ H ₁₉ O	PhC ₂ H ₅	112	167	55
15	C ₉ H ₁₉ O	PhC ₄ H ₉	121	179	58
16*	C ₉ H ₁₉ O	PhC ₇ H ₁₅	151	182	31
17	C ₇ H ₁₅ O	C ₁₂ H ₂₅	-	83	-
18	C ₁₂ H ₂₅ O	C ₁₀ H ₂₁	-	77	-
19	C ₁₂ H ₂₅ O	C ₁₂ H ₂₅	-	79	-
20	C ₁₂ H ₂₅ O	C ₁₆ H ₃₃	-	94	-
21	C ₁₂ H ₂₅ O	C ₁₈ H ₃₇	-	130	-
22	C ₇ H ₁₅	PhOC ₈ H ₁₇	157	183	26
23	C ₉ H ₁₉ O	PhNO ₂ -π	143	208	65
24	C ₉ H ₁₉ O	PhBr-π	142	228	86
25	C ₉ H ₁₉ O	PhCl-π	186	244	58
26	C ₉ H ₁₉ O	PhF-π	153	198	45
27	C ₉ H ₁₉ O	PhCN-π	170	207	37
28*	C ₇ H ₁₅	PhNO ₂ -π	-	188	-
29*	C ₇ H ₁₅	PhBr-π	157	214	57
30*	C ₇ H ₁₅	PhCl-π	187	223	36
31*	C ₇ H ₁₅	PhF-π	153	167	14
32*	C ₇ H ₁₅	PhCN-π	-	164	-

*- Плавятся с разложением.

Из рис. 26 видно, что усиление межмолекулярного взаимодействия снижает вклад полярного заместителя и несколько искажает прямопропорциональную зависимость температур просветления от вклада анизотропии поляризуемости заместителя (γ^2).

Важным аспектом при изучении взаимосвязи «молекулярная структура – жидкокристаллические свойства» является влияние металла на мезоморфизм металлomezоенов.

Идентичность ИК-спектров органических фрагментов молекул комплексов Cu, Pd, VO (табл. 3) и их мезоморфных свойств (проявление S_A фазы) предполагают сходство их молекулярного строения и одинаковый способ упаковки молекул в мезофазе.

Табл. 3. Температуры фазовых переходов и данные ИК-спектроскопии соединений структуры (II), $R' = PhOC_8H_{17}$

	R	M	Температуры фазовых переходов, °C		ΔT , °C	ИК спектр ν , cm^{-1}			
			Cr- S_A	(Cr) S_A -I		C=O	C=C	M-O	M-N
1	C_7H_{15}	-	118	176	58	1633	1607	-	-
2	$C_7H_{15}O$	-	128	192	64	1651	1601	-	-
3	C_7H_{15}	Cu	157	187	30	1600	1587	526	460
4	$C_7H_{15}O$	Cu	170	203	33	1604	1587	526	461
5	C_7H_{15}	Pd	217	247	30	1590	1565	557	498
6	$C_7H_{15}O$	Pd	232	272	40	1605	1590	558	497
7	C_7H_{15}	VO	164	192	28	1590	1570	985(VO)	
8	$C_7H_{15}O$	VO	195	217	22	1595	1570	989(VO)	
9	C_7H_{15}	Co	-	232	0	1592	1568	524	450
10	$C_7H_{15}O$	Co	-	256	0	1600	1570	525	450

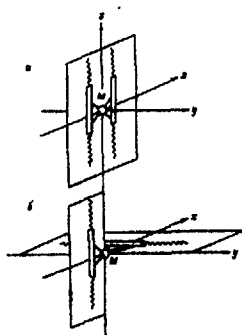


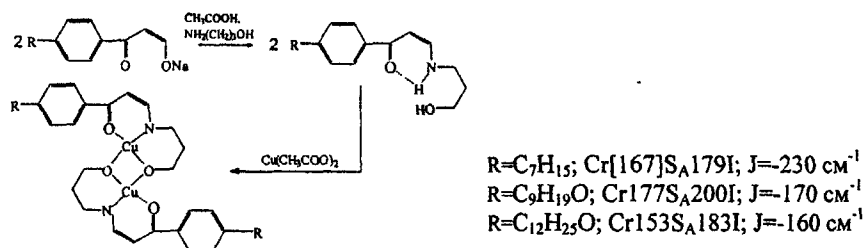
Рисунок 3. Геометрия комплексов с плоской (а) и тетраэдрической (б) конформацией координационного узла.

Смена атома металла изменяет конформацию координационного узла и энергию межмолекулярного взаимодействия, что отражается на величинах и интервалах температур фазовых переходов. Таким образом, для комплексных соединений β -аминовинилкетонов установлено, что соединения с плоскоквадратной конформацией координационного узла (Cu, Pd) или близкой к ним структурой уплощенной пирамиды (VO) проявляют жидкокристаллические свойства.

Взаимный разворот длинных N-алкильных цепочек в молекуле комплекса Со тетраэдрической конформацией координационного узла приводит к потере анизотропии геометрии и не способствует формированию мезофазы (рис. 36).

Несомненный интерес представляют жидкокристаллические системы, несколькоми атомами металла в молекуле, между которыми возможно появление магнитных взаимодействий. Синтез проводили по схеме III.

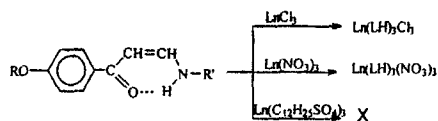
Схема III.



Как и в моноядерных комплексах, с увеличением длины алкоксильного радикала наблюдается снижение температур фазовых переходов. Из температурных зависимостей магнитной восприимчивости данных соединений было установлено антиферромагнитное взаимодействие и получены величины магнитного обмена между ионами меди в пределах одного димера (J).

В четвертой главе описывается синтез, жидкокристаллические и ориентационные свойства комплексов β-аминовинилкетонов с лантаноидами. Преимуществом этих соединений является высокие значения магнитной анизотропии, что важно для ориентирования их мезофаз слабым магнитным полем. Вследствие больших координационных чисел лантаноидов в их комплексах особенно трудно создать анизотрию молекулы. Жидкокристаллические лантаноидсодержащие комплексы β-аминовинилкетонов получены на основе как мезогенных, так и немезогенных, в отличие от комплексов с d-элементами, лигандов. Реакция проходила согласно схеме IV.

Схема IV.



$R = C_7H_{15}O, C_9H_{19}O, C_{12}H_{25}O, C_{14}H_{29}O$

$R' = C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{14}H_{29}, C_{16}H_{33}, C_{18}H_{37}, PhOC_4H_9, PhOC_8H_{17}, PhOC_{10}H_{21}$.

$Ln(III) = La, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd$

Комплексы, имеющие ионы Cf его в своем составе, демонстрируют более высокие температуры фазовых переходов (\approx на $25^\circ C$ выше по сравнению с производными, содержащими NO_2 -группу). Вероятно в силу стерических затруднений, реакция β -аминовинилкетона с додецилсульфатным анионом не привела к получению продукта. Следствием этого же эффекта являются более жесткие условия образования комплексов с N-арилзамещенными лигандами. Состав и структура полученных соединений установлены методами элементного анализа, ИК-, ЯМР спектроскопии и измерениями магнитной восприимчивости. Идентификация мезоморфных свойств проводилась по данным поляризационной полтермической микроскопии, ДСК и рентгенофазового анализа. Данные соединения являются *первым примером* синтеза жидкокристаллических комплексов лантаноидов с β -аминовинилкетонами.

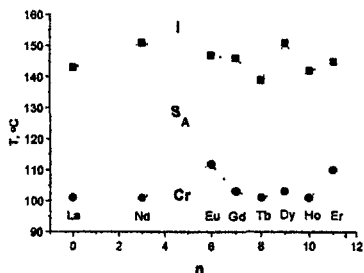


Рисунок 4. Зависимость температур фазовых переходов от иона лантаноида для лиганда с $R=C_{12}H_{25}O$, $R'=C_{18}H_{37}$, от количества электронов (n) на 4f - уровне. □ - переход Cr - S_A, ○ - переход S_A - I.

В ходе работы определено влияние природы аминного заместителя и длины алкильных радикалов в лиганде, противоиона и атома лантаноида в комплексе на его жидкокристаллические свойства. Установлено, что увеличение числа бензольных колец в молекуле комплекса при наличии N-арильного заместителя приводит к возрастанию температур фазовых переходов на $50+60^\circ C$ по сравнению с N-алкилзамещенными соединениями в результате дополнительного π -электронного взаимодействия в надмолекулярной системе.

Довольно слабая зависимость температур фазовых переходов от типа металла (рис. 4) отражает известную близость физико-химических свойств соединений ряда лантаноидов.

Влияние длины N-алкильного радикала на температуры фазовых переходов также незначительно и обусловлено тем, что с увеличением количества атомов углерода в углеводородном фрагменте их вклады в анизотропию поляризуемости молекулы нивелируются.

Рентгенофазовый анализ соединений ($R=C_7H_{15}O$, $R'=C_{18}H_{37}$, $X=NO_2$, $Ln=Dy$, La) показал, что молекулы каждого слоя проникают во внутрь соседнего слоя на ограниченную глубину. Расстояние между жесткими частями молекул комплекса (координационный узел и бензольные кольца) составляет 88 нм для производного La и 84 нм для Dy. Среднее расстояние между алифатическими цепочками

одинаково для обоих веществ – 46 нм. Толщина смектического слоя 307 нм для производного La и 300 нм для комплекса Dy.

Магнитооптические свойства комплексов в растворах хлороформа и ацетона изучались методом магнитного двулучепреломления. Разность рефракций ΔR обыкновенного и необыкновенного лучей вычислялась по формуле:

$$\Delta R = \frac{6n(n_o - n_e)}{c \cdot (n^2 + 2)^2},$$

где n_o , n_e и n – показатели преломления обыкновенного луча, необыкновенного луча и среднее значение соответственно;
 c – концентрация комплекса, моль/литр

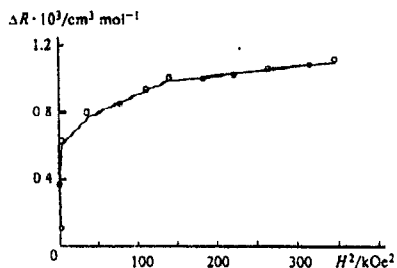


Рис.5. Зависимость величины магнитного двулучепреломления от напряженности магнитного поля для комплекса $Dy(LH)_3(NO_3)_3$

Типичная зависимость разности рефракций ΔR от квадрата напряженности приложенного магнитного поля (H^2) для комплекса $Dy(LH)_3(NO_3)_3$ ($R=C_{17}H_{25}$, $R'=C_{16}H_{33}$) приведена на рис.5.

Резкий рост двулучепреломления наблюдается уже в слабых полях. Нелинейная форма кривой свидетельствует о наличии ассоциатов молекул комплексов в исследуемых растворах.

Таблица 4. Магнитный момент и характеристики магнитных свойств мезофаз комплексов β -аминовинилкетонс с лантаноидами состава $Ln(LH)_3(NO_3)_3$ ($R=C_{12}H_{25}$, $R'=C_{18}H_{37}$)

Ln	μ_{iso} , MB.	χ_{iso}	χ_{or}	$(\chi_{or} - \chi_{iso})$	$\Delta\chi_{mn}$	Ориентация директора к H
La	—	-1440	-1350	90	135	
Gd	8,05	19940	19970	30	45	
Tb	9,90	31250	31880	630	-1890	
Dy	10,80	37540	38530	990	-2970	
Ho	10,80	37730	38400	670	-2010	
Er	9,75	29520	30600	1080	1620	

Все восприимчивости даны в единицах $10^6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при температурах T_{Cr} -S.

С целью практического применения интересно изучение ориентационных свойств полученных комплексов лантаноидов в магнитном поле. В таблице 4 представлены магнитная восприимчивость, ее анизотропия комплексов β -аминовинилкетонс с лантаноидами ($\Delta\chi_{mn}$), где χ_{or} и χ_{iso} – магнитная восприимчивость ориентированного образца и образца в изотропном состоянии, соответственно. Минимальная молекулярная магнитная анизотропия $\Delta\chi_{mn} = K \cdot (\chi_{or} - \chi_{iso})$, где $K=3/2$ для $\chi_{||}$ - параллельной ориентации длинных

лекулярных осей комплексов по отношению к магнитному полю и $K=3$ для χ_1 - перпендикулярной ориентации.

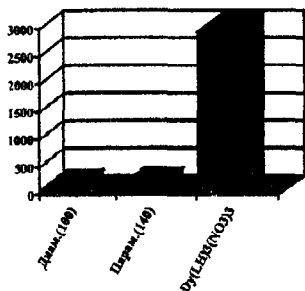


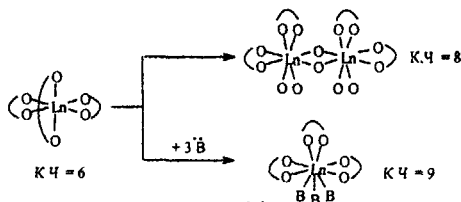
Рисунок 6. Диаграмма магнитной анизотропии различных жидких кристаллов.

Для большинства полученных комплексов измеренные значения магнитной анизотропии $\Delta\chi_{\text{min}}$ на 2 порядка превышают магнитную анизотропию органических жидких кристаллов (рис. 6).

Таким образом, впервые получены жидкокристаллические комплексы β -аминовинилкетонов с лантаноидами, показана взаимосвязь их молекулярной структуры с мезоморфными свойствами. Изучены магнитооптические свойства в растворах и магнитные в мезофазе.

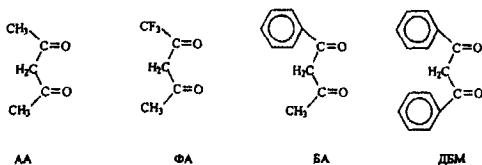
Ятая глава посвящена проблеме синтеза жидкокристаллических смешанных изнолигандных комплексов (аддуктов) лантаноидов. Научный и практический интерес к этим соединениям обусловлен потенциальной возможностью их применения в качестве материалов для устройств отображения, обработки и передачи оптической информации. В процессе данной работы была предпринята попытка получения продуктов, сочетающих фотоактивные (люминесцентные) и жидкокристаллические свойства. Наиболее используемыми при создании люминесцентных сред являются трис(β -дикетонаты) лантаноидов или их аддукты. Полученные в данной работе длинноцепочечные гидраты трис(β -дикетонаты) лантаноидов, например $\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_{14}\text{H}_{29})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, не обладают жидкокристаллическими свойствами. Причиной отсутствия ожидаемого мезоморфизма, по-видимому, является наличие в составе комплексов молекул воды, препятствующих образованию анизометричных молекул и, соответственно, жидкокристаллических слоев. Методика синтеза разнолигандных комплексов основана на стремлении лантаноидов в координационных соединениях реализовать аксимальное координационное число. При этом, в безводных комплексах возможно либо полимеризация, либо, при наличии в реакционной среде дополнительного лиганда, образование аддуктов (схема V):

Схема V.



Для придания мезоморфизма веществам в состав молекул аддукто вводились или анизометричный лиганд - основание Льюиса, или анизометричный β -дикетон.

На первом этапе в качестве β -дикетонатного лиганда ($O \widehat{O}$) были выбраны 1,3-диметил-1,3-пропандион (ацетилацетон, АА), 1-метил-3-фторметил-1,3-пропандион (ФА), 1-метил-3-фенил-1,3-пропандион (БА), 1-метил-3-фенил-1,3-пропандион (бензоилацетилацетон, БА), 1,3-дифенил-1,3-пропандион (дибензоилметан ДБМ).



Как основания Льюиса (В) использовались анизометричные 4-децилокси N-гексадецил-2-гидроксibenзальдимин (L^1 , $T_{пл} = 55^\circ C$) 4-децилоксифенилкарбокси-N-гексадецил-2-гидроксibenзальдимин (L^2 Cr_4S_468I) и 1-(4-додецилоксифенил)-3-октадециламино-2-пропан-1-он (L^3 $T_{пл} = 76^\circ C$).

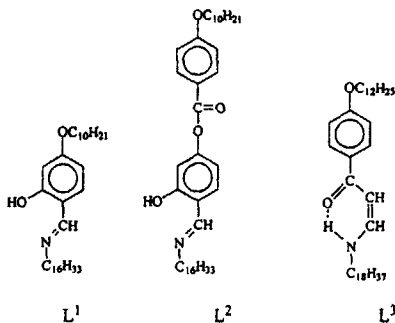


Таблица 5. Температуры фазовых переходов аддуктов лантанондов состава L_3LnX_2 .

№	Состав	Температуры фазовых переходов, °C
1	$La(ДБМ)_3(L^1)_2$	$Cr99[S_2,74]I$
2	$Pr(ДБМ)_3(L^1)_2$	$Cr70[S_4,65]I$
3	$Dy(ДБМ)_3(L^1)_2$	$Cr76[S_4,60]I$
4	$Pr(ФА)_3(L^1)_2$	$Cr74[S_4,55]I$
5	$La(АА)_3(L^2)_2$	$Cr168I$
6	$Pr(АА)_3(L^2)_2$	$Cr107I$
7	$Nd(ДБМ)_3(L^2)_2$	$Cr113I$
8	$La(АА)_3(L^3)_2$	$Cr155I$

По данным элементного анализа предполагается, что полученные аддукты имеют координационное число 8, а выбранные основания Льюиса

проявляют себя как монодентантные лиганды. Основания Шиффа (L^1 , L^2), также как и в комплексах состава $L_nL_3(NO_3)_3$, связаны с лантаноид-ионом только через фенольный кислород и находится в цвиттер-ионной форме. Для соединений 1-4 (табл. 5) наблюдалась монотропная (возникающая только при охлаждении изотропной жидкости) смектическая A (S_A) фаза, т.е. присутствие дополнительного анизометричного лиганда приводит к проявлению жидкокристаллических свойств. Причем, для образования мезофазы оказалось достаточным наличия в молекуле четырех длинных алкильных цепочек. В других известных комплексах с трехвалентными металлами для проявления мезоморфных свойств было необходимо не менее шести алкильных цепочек. Увеличение жесткости конструкции лиганда - основания Шиффа - введением группы $-C_6H_4COO-$ и усиление межмолекулярных взаимодействий, характерных для этой группы, приводит к исчезновению мезоморфных свойств и повышению температуры фазового перехода кристалл - изотропная жидкость. Межмолекулярная координация при охлаждении изотропного расплава восстанавливается быстрее, чем это необходимо для образования мезофазы, поэтому не наблюдался даже монотропный мезоморфизм. β -аминовинилкетон (L^3) образует аддукт только с ацетилацетонатным лигандом. С более объемными молекулами β -дикетонов продукты присоединения не образуются, по-видимому, вследствие стерических ограничений.

Следующим этапом было получение аддуктов лантаноидов на основе β -дикетона с длинными торцевыми алкильными заместителями и фенантролина. Все полученные соединения состава L_3LnX (где $X=Phen$) проявляют энантиотропную (возникающую как при нагревании, так и при охлаждении образца) S_A мезофазу в широком интервале температур.

Таблица 6. Температуры фазовых переходов аддуктов лантаноидов L_3LnX , $X=Phen$.

№	Lп	Температуры фазовых переходов, °С	
		$S_C - S_A$	$S_A - I$
1	Dy	84	141
2	Tb	82	143
3	Ho	79	147
4	La	84	145

Представленные вещества являются *первым примером* смешанных разнолигандных комплексов лантаноидов обладающих энантиотропной мезофазой.

В шестой главе приведены методики синтеза, выделения и очистки замещенных β -аминовинилкетонов и их комплексов с d- и f- переходными металлами. Приведены характеристики полученных соединений (выходы продуктов, данные ИК и ЯМР спектроскопии). Представлено описание приборного обеспечения проведенных исследований.

Основные результаты и выводы.

1. Разработаны методы и осуществлен синтез лигандов – замещенных β-аминовинилкетонов и их комплексов с Cu(II), Pd(II), VO(II), Co(II). Впервые получены жидкокристаллические координационные соединения β-аминовинилкетонов с рядом лантаноидов. При этом показана возможность создания соединений с жидкокристаллическими свойствами на основе немезогенных лигандов. Впервые получены энантиотропные лантаноидсодержащие аддукты β-дикетонатов с основаниями Льюиса.
2. Установлены, с помощью методов поляризационной политермической микроскопии, ДСК и рентгенофазового анализа текстуры, типы мезофаз, температурные и термодинамические параметры фазовых переходов. Показано, что лиганды проявляют нематическую и смектическую мезофазу, а комплексы только смектическую. При переходе от лигандов к комплексам возрастают температуры фазовых переходов и повышается смектогенность.
3. Выявлены структурные факторы молекул определяющие жидкокристаллическое поведение лигандов и комплексов. На примере координационных соединений меди показано, что в комплексах молекулярным параметром, определяющим мезоморфизм, является геометрическая анизотропия молекул, а в лигандах - геометрическая анизотропия и анизотропия поляризуемости молекул.
4. В координационных соединениях Cu(II), Pd(II), VO(II), Co(II) рассмотрено влияние пара-заместителя в кетоновом фрагменте лиганда на температуры фазовых переходов соответствующих комплексов. Рассмотрена роль геометрии координационного узла полученных комплексов в существовании мезоморфных свойств: мезофаза наблюдается в соединениях с транс-плоскоквадратной или близкой к ней конформацией хелатного узла и отсутствует в комплексах с тетраэдрической геометрией.
5. Установлено значительное влияние противоиона на температурную область существования мезофазы в жидкокристаллических комплексах β-аминовинилкетонов с лантаноидами: замена противоиона Cl на NO₃ понижает температуру фазового перехода кристалл – смектик на 28 °С, а температуру перехода смектик – изотроп на 59 °С. Область существования мезофазы в комплексах с N-арильными заместителями на 50+60 °С выше таковой для N-алкильных соединений. Длина алкильных заместителей в лигандах и варьирование атомов лантаноидов не оказывают значительного влияния на мезоморфные свойства их комплексов.
6. Для аддуктов β- дикетонатов лантаноидов с основаниями Льюиса показано, что существование жидкокристаллического состояния возможно при использовании широкого круга лигандов. Путем смены лигандов и структурных фрагментов в них можно получать соединения с заранее заданными мезоморфными и физико-химическими характеристиками.

7. При измерении двулучепреломления (ΔR) растворов ($C \approx 10^{-4}$ моль/литр) комплексов лантаноидов с β -аминовинилкетонами установлено, что зависимость ΔR от величины магнитного поля носит нелинейный характер, который объясняется образованием ассоциатов молекул комплексов с $2 \cdot 10^4$ частиц в ассоциате. Величина магнитной анизотропии в полученных координационных соединениях лантаноидов на два порядка превышает анизотропию известных диамагнитных жидких кристаллов. Показано, что их мезофазы ориентируются в полях ≈ 1 Т образуя надмолекулярно организованные в наношколе структуры.

Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах:

1. Ю.Г. Галяметдинов, О.А. Харитоновна (О.А. Туранова), О.Н. Кадкин, И.В. Овчинников. Жидкокристаллические комплексы некоторых лантанидов с немезогенным β -аминовинилкетонами // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 1994, №9, с.1685.
2. Bruce D.W., Dunmur D.A., Galyametdinov Yu.G., Guillon D., Kharitonova O. (Turanova O.), Ovchinnikov I., Prosvirin A. Mesogenic enamino ketones lanthanides having large magnetic anisotropy // Abstracts Fourth International Symposium on Metallomesogens. Cetraro (Italy), 6-9, June, 1995.- P. C. 30.
3. Yu. Galyametdinov, M.A. Athanassopoulou, K. Griesar, O. Kharitonova (Turanova O.), E.A. Soto Bustamante, L. Tinchurina, I. Ovchinnikov, W. Haase. Synthesis and magnetic investigations on rare-earth-containing liquid crystals with large magnetic anisotropy // Chem. Mater, 1996, v.8, No 4, p.922-926.
4. О.А. Харитоновна (О.А. Туранова), А.В. Просвирин, Ю.Г. Галяметдинов, И.В. Овчинников. Синтез и магнитооптические свойства жидкокристаллических комплексов лантанидов с β -аминовинилкетонами // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 1996, №9, с.2331-2333.
5. I. Bikchantaev, Yu. Galyametdinov, O.A. Kharitonova (Turanova O.), I. Ovchinnikov, D.W. Bruce, D.A. Danmur, D. Guillon, B. Heinrich. Magnetic properties of rare-earth β -enamino ketone metallomesogens // Liquid Crystals, 1996, v.20, No 4, p.489-492.
6. О.А. Туранова, Ю.Г. Галяметдинов, И.В. Овчинников. Синтез и жидкокристаллические свойства замещенных β -аминовинилкетонов и их комплексов с медью (II) // Известия Академии Наук. Серия Химическая, 2001, №5, с.771-773.
7. О.А. Туранова, А.Н. Туранов, И.В. Овчинников, Ю.Г. Галяметдинов О жидкокристаллических свойствах координационных соединений на основе β -аминовинилкетонов // XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 25-29 июня, 2001, Ростов-на-Дону, с.438.
8. А.А. Князев, О.А. Туранова, К. Биннеманс, Ю.Г. Галяметдинов. Гетеролигандные мезогенные лантаноиды // XX Международная Чугаевская

конференция по координационной химии, 25-29 июня, 2001, Ростов-на-Дону, с.260.

9. О.А. Туранова, В. Ван, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов Первые жидкокристаллические лантаноиды – как поляризованные среды для органических светодиодов // Конференция молодых ученых КФТИ КНЦ РАН, 25 января, 2002, Казань, с.51-52.

10. Галяметдинов Ю. Г., Туранова О. А., Вен Ван, Князев А. А., Хаазе В.: Синтез жидкокристаллических аддуктов β -дикетонатов лантаноидов с некоторыми основаниями Льюиса. // Доклады АН, химия. 2002, т.384, № 2, с.206-209.

11. O. Turanova, Yu. Galyametdinov Synthesis and liquid crystalline behaviour of β -enamino ketone derivatives containing polar groups and their complexes with copper (II). // 7-th European Conference on Liquid Crystals. Jaco, Spain. 6-11 April, 2003. P.98.

12. О.А. Туранова, А.Н. Туранов, А.В. Просвирин, Ю.Г. Галяметдинов. Биядерные комплексы меди с кооперативными магнитными свойствами // XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 10-13 июня, 2003, Киев, с.387.

2003-A
13884

№ 1388 4

Издательство «Экоцентр»
Лицензия Минпечати РТ № 0307 от 8.06.2000
Без объявл. – 2003

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO.

Бумага офсет I. Формат 60*84 1/16.

Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 38.

Отпечатано на полиграфическом участке издательства «Экоцентр»
г. Казань, ул. К. Маркса, 70.