

15,09

Влияние иона комплексообразователя на величину оптической анизотропии лантанидомезогенов

© Л.А. Добрун¹, А.П. Ковшик¹, Е.И. Рюмцев¹, Ю.Г. Галяметдинов², А.А. Князев²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

E-mail: l.dobrun@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2016 г.

В окончательной редакции 29 сентября 2016 г.)

Проведены измерения показателей преломления и оптической анизотропии ряда жидкокристаллических координационных соединений на основе лантаноидов с одинаковым лигандным окружением. Обнаружено, что величина оптической анизотропии исследованных комплексов в несколько раз меньше анизотропии органических жидких кристаллов. Анализ полученных результатов показал, что в мезогенных комплексах, содержащих одинаковые лиганды, вариация иона комплексообразователя слабо влияет на величину оптической анизотропии. При этом наблюдается четно-нечетная альтернация оптической анизотропии лантанидомезогенов при увеличении количества протонов в ионах лантаноидов.

Работа выполнена при поддержке грантов СПбГУ № 11.37.161.2014 и 11.37.145.2014.

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44285.279

В настоящее время интенсивно изучаются и находят широкое практическое применение жидкокристаллические парамагнитные координационные соединения лантаноидов (лантанидомезогены) [1,2]. Лантанидомезогены могут использоваться в различных устройствах оптической электроники, органических светоизлучающих диодах различного цвета, плоских и гибких дисплеях, оптических волноводах, люминесцентных биоизондах, гибридных лазерах, солнечных батареях и т.д. [3–5].

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.

В работах [6,7] было установлено, что величина и знак макроскопической магнитной анизотропии лантанидомезогенов $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ (χ_{\parallel} и χ_{\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 Δn на один-два порядка меньше, чем у органических термотропных жидких кристаллов [8]. Однако ограниченный набор объектов исследования не позволил установить

непосредственное влияние иона комплексообразователя и химической структуры лигандов на величину оптической анизотропии лантанидомезогенов. В связи с отмеченным представляется актуальной целью 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(β -дикетонатов) лантаноидов с 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридином $Ln(CPDk_{3-5})Vru_{17-17}$, где $Ln = Eu, Gd, Tb, Dy$; $CPDk_{3-5}$ — β -дикетонатон (1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион); Vru_{17-17} — 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридин (рис. 1). Эти соединения обладают устойчивой энантиотропной нематической фазой в широком интервале температур, что было показано методами дифференциальной сканирующей калориметрии и методом поляризационной оптической микроскопии [9].

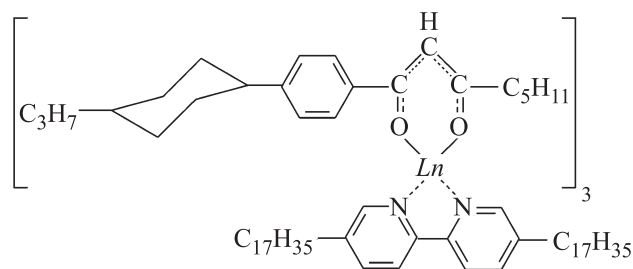


Рис. 1. Структурная формула исследованного ряда лантанидомезогенов.

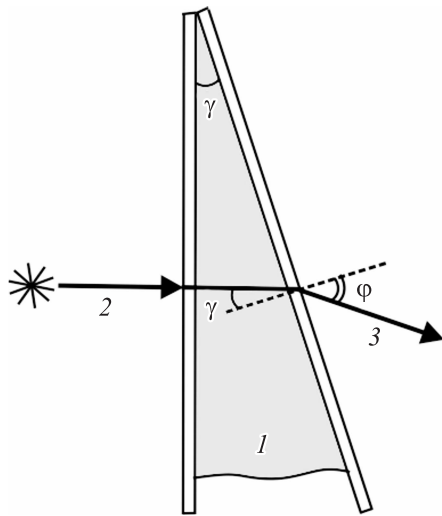


Рис. 2. Схема измерения показателей лантанидомезогенов. 1 — жидкий кристалл, 2 — луч лазера, 3 — преломленный луч.

Измерения показателей преломления комплексов в жидкокристаллическом состоянии и изотропной фазе проводились методом призмы [8] (рис. 2). Клиновидный 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 клиновидный слой жидкого кристалла и выходил через второе стекло. Показатели преломления рассчитывались по формуле

$$n = \frac{\sin \varphi}{\sin \gamma}, \quad (1)$$

где γ — преломляющий угол клина, φ — угол, образованный выходящим из клина лучом с нормалью к поверхности клина. Для измерения углов γ и φ использовался гониометр Г-5. Точность определения показателей преломления составляла ± 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

$$n_{is}^2 = \langle n^2 \rangle = \frac{n_e^2 + 2n_o^2}{3}, \quad (2)$$

где $\langle n^2 \rangle$ является экстраполяцией температурной зависимости показателя преломления n_{is} в область температур

существования жидкокристаллической 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 [10]. Обоснованность применения соотношения (2) 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} [10,11].

На рис. 3–6 представлены зависимости от температуры экспериментально определенных величин показателей преломления n_o , n_{is} и рассчитанных значений n_e исследованных лантанидомезогенов. С исполь-

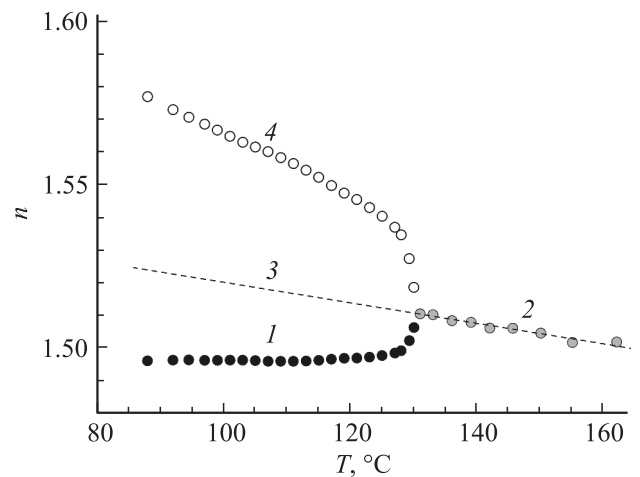


Рис. 3. Зависимость показателей преломления комплекса $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-5})\text{Vру}_{17-17}$ от температуры. 1 — n_o , 2 — n_{is} , 3 — экстраполяция n_{is} в область мезофазы, 4 — расчетное значение n_e .

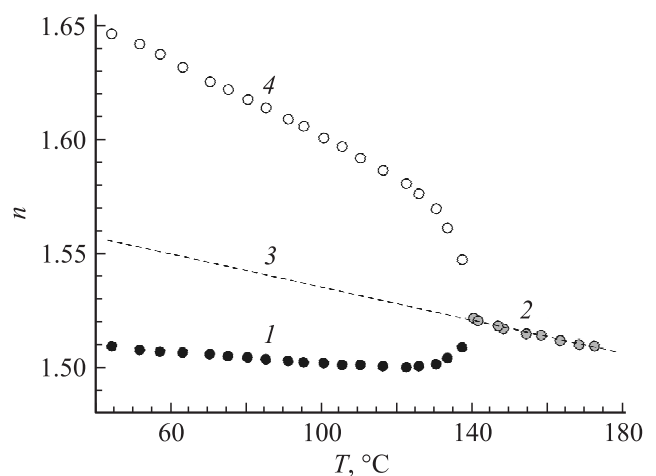


Рис. 4. Зависимость показателей преломления комплекса $\text{Gd}(\text{CPDk}_{3-5})\text{Vру}_{17-17}$ от температуры. 1 — n_o , 2 — n_{is} , 3 — экстраполяция n_{is} в область мезофазы, 4 — расчетное значение n_e .

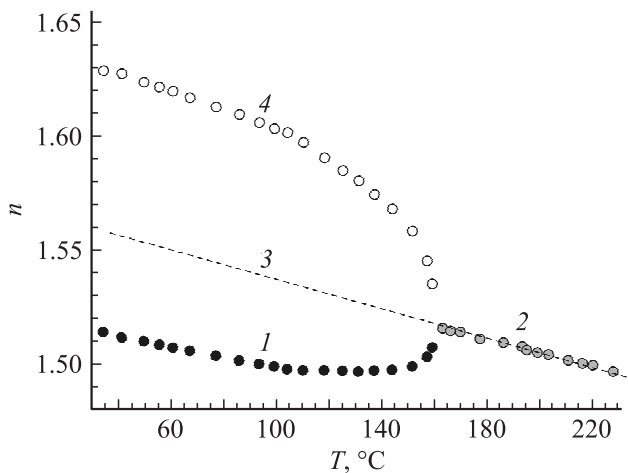


Рис. 5. Зависимость показателей преломления комплекса Tb(CPDk₃₋₅)Vру₁₇₋₁₇ от температуры. 1 — n_o , 2 — n_{is} , 3 — экстраполяция n_{is} в область мезофазы, 4 — расчетное значение n_e .

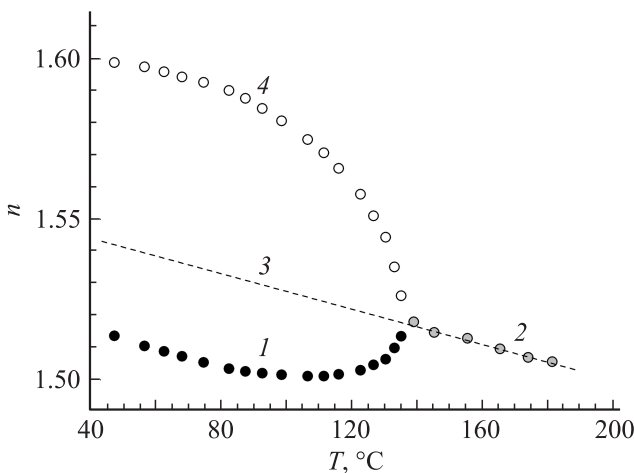


Рис. 6. Зависимость показателей преломления комплекса Dy(CPDk₃₋₅)Vру₁₇₋₁₇ от температуры. 1 — n_o , 2 — n_{is} , 3 — экстраполяция n_{is} в область мезофазы, 4 — расчетное значение n_e .

зованием экспериментальных данных, приведенных на рис. 3–6, были получены значения оптической анизотропии Δn . Зависимости Δn от относительной температуры $\Delta T = T/T_0$ (T_0 — температура перехода жидкий кристалл–изотропная жидкость) показаны на рис. 7. Видно, что величины Δn 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 [11–13]. Значения Δn при одинаковой относительной температуре $\Delta T = -10^\circ\text{C}$ представлены в таблице. Из таблицы следует, что величины Δn 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): $\Delta\chi_{\text{Eu}} \approx -1.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\Delta\chi_{\text{Gd}} \approx 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\Delta\chi_{\text{Tb}} \approx -12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\Delta\chi_{\text{Dy}} \approx -14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [14]. Для более наглядного представления влияния вариации иона комплексообразователя на величину оптической анизотропии лантанидомезогенов на рис. 8 показана зависимость Δn от Z — числа протонов в атоме лантаноида при $\Delta T = -10^\circ\text{C}$. На рис. 8 обращает на себя внимание четно-нечетная альтернация Δn с ростом Z . При этом значения Δn

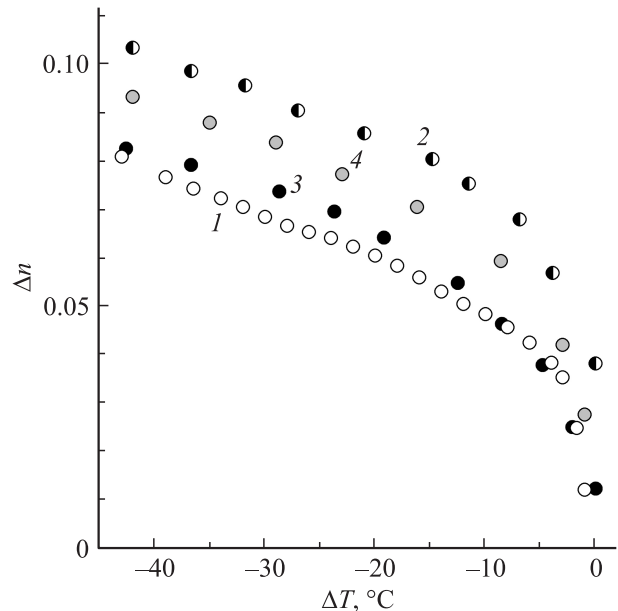


Рис. 7. Зависимость оптической анизотропии Δn от относительной температуры ΔT . 1 — Eu(CPDk₃₋₅)Vру₁₇₋₁₇, 2 — Gd(CPDk₃₋₅)Vру₁₇₋₁₇, 3 — Tb(CPDk₃₋₅)Vру₁₇₋₁₇, 4 — Dy(CPDk₃₋₅)Vру₁₇₋₁₇.

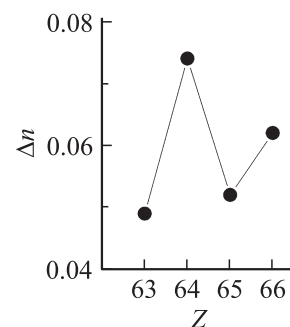


Рис. 8. Зависимость оптической анизотропии Δn от числа протонов Z в ионе комплексообразователя при $\Delta T = -10^\circ\text{C}$.

Сокращенные обозначения, количество протонов, температуры фазовых переходов T_0 , оптические анизотропии при $\Delta T = -10^\circ\text{C}$ для исследованных комплексов

Название	Z	$T_0, ^\circ\text{C}$	Δn
Eu(CPDk ₃₋₅) ₃ Vpy ₁₇₋₁₇	63	131	0.049
Gd(CPDk ₃₋₅) ₃ Vpy ₁₇₋₁₇	64	137	0.074
Tb(CPDk ₃₋₅) ₃ Vpy ₁₇₋₁₇	65	137	0.052
Dy(CPDk ₃₋₅) ₃ Vpy ₁₇₋₁₇	66	160	0.062

лантанидомезогенов на основе ионов с четным числом протонов превышают Δn с нечетным Z. Хорошо известно, что четно-нечетные эффекты характерны для физических свойств гомологических рядов классических жидких кристаллов. Например, подобным образом изменяются температуры фазовых переходов T_0 и анизотропия рефракции ΔR в зависимости от количества групп CH_2 в алифатических радикалах молекул жидких кристаллов [11–13]. Для подтверждения наличия четно-нечетного эффекта при вариации количества протонов в атомах лантаноидов необходим синтез жидкокристаллических комплексов на основе других ионов лантаноидов с данной лигандной оболочкой, а также исследование их оптических свойств.

Различия Δn 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 [8]:

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

Здесь M — молекулярная масса, ρ — плотность, N_A — число Авогадро.

Очевидно, что анизотропия поляризуемости исследованных комплексов Δb 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 Δn анизотропии поляризуемости Δb 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] K. Binnemans. In: Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Elsevier (2013). V. 43, P. 1.
- [2] О.Н. Кадкин, Н.Е. Домрачева, И.В. Овчинников. Жидкие кристаллы и их практическое использование **15**, 21 (2015).
- [3] J. Feng, H. Zhang. Chem. Soc. Rev. **42**, 387 (2013).
- [4] N.T. Kalyani, S.J. Dhoble. Renewable Sustainable Energy Rev. **44**, 319 (2015).
- [5] H. Xu, Q. Sun, Z. An, Y. Wei, X. Liu. Coord. Chem. Rev. **293**, 228 (2015).
- [6] V.S. Mironov, Yu.G. Galyametdinov, A. Ceulemans, C. Gorller-Walrand, K. Binnemans. Chem. Phys. Lett. **345**, 132 (2001).
- [7] V.S. Mironov, Yu.G. Galyametdinov, A. Ceulemans, K. Binnemans. J. Chem. Phys. **116**, 11 (2002).
- [8] А.П. Ковшик, Е.С. Крайнюков, С.А. Ковшик, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, Е.И. Рюмцев. Опт. и спектр. **116**, 61 (2014).
- [9] V.I. Dzhabarov, A.A. Knyazev, M.V. Strelkov, E.Yu. Molostova, V.A. Schustov, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov. Liq. Cryst. **37**, 285 (2010).
- [10] S. Sen, P. Brahma, S.K. Roy, D.K. Mukherjee, S.B. Roy. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **100**, 327 (1983).
- [11] В.Н. Цветков, Е.И. Рюмцев, И.П. Коломиец, А.П. Ковшик, Н.А. Ганцева. Опт. и спектр. **35**, 880 (1973).
- [12] В.Н. Цветков, Е.И. Рюмцев, А.П. Ковшик, И.П. Коломиец. Кристаллография **18**, 1246 (1973).
- [13] А.П. Ковшик, В.Н. Цветков, Е.И. Рюмцев, Ю.И. Дените. Кристаллография **20**, 861 (1975).
- [14] А.А. Князев. Полифункциональные лантаноидсодержащие жидкие кристаллы: молекулярное строение и физико-химические свойства. Докт. дис. КНИТУ, Казань (2012). 300 с.