

15,09

## Влияние иона комплексообразователя на величину оптической анизотропии лантанидомезогенов

© Л.А. Добрун<sup>1</sup>, А.П. Ковшик<sup>1</sup>, Е.И. Рюмцев<sup>1</sup>, Ю.Г. Галяметдинов<sup>2</sup>, А.А. Князев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> 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  $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  ( $\chi_{\parallel}$  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 [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( $\beta$ -дикетонатов) лантаноидов с 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридином  $Ln(CPDk_{3-5})Vru_{17-17}$ , где  $Ln = Eu, Gd, Tb, Dy$ ;  $CPDk_{3-5}$  —  $\beta$ -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].

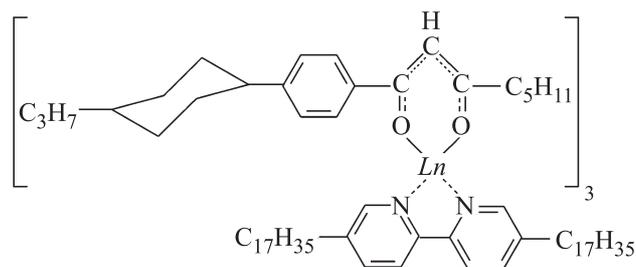
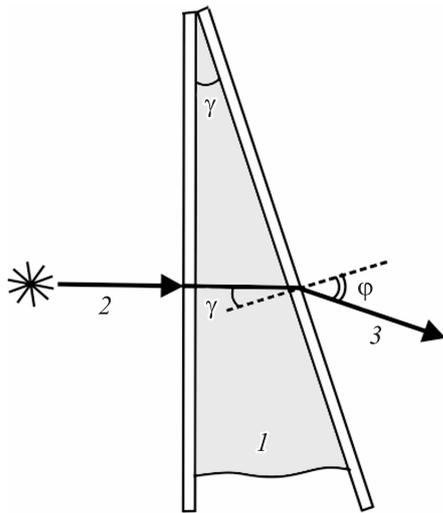


Рис. 1. Структурная формула исследованного ряда лантанидомезогенов.



**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  $\gamma$  — 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  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ .

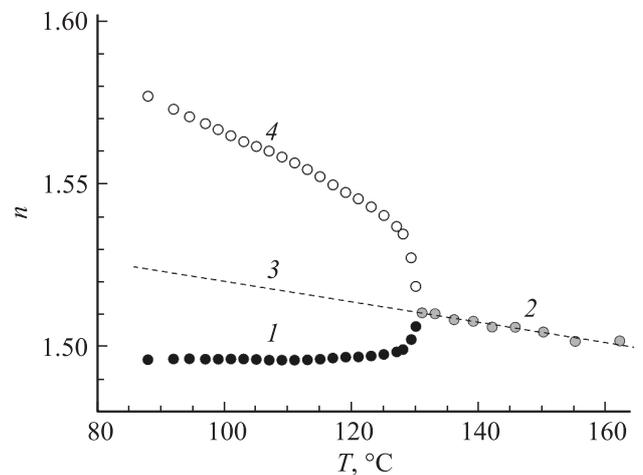
Сильное рассеяние необыкновенного луча в неориентированных образцах затрудняло прямое измерение показателя преломления  $n_e$ . Поэтому экспериментально были определены только величины  $n_o$  и показатели преломления в изотропной фазе  $n_{is}$ . Главные значения показателей преломления необыкновенного луча  $n_e$  рассчитывались с использованием соотношения

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

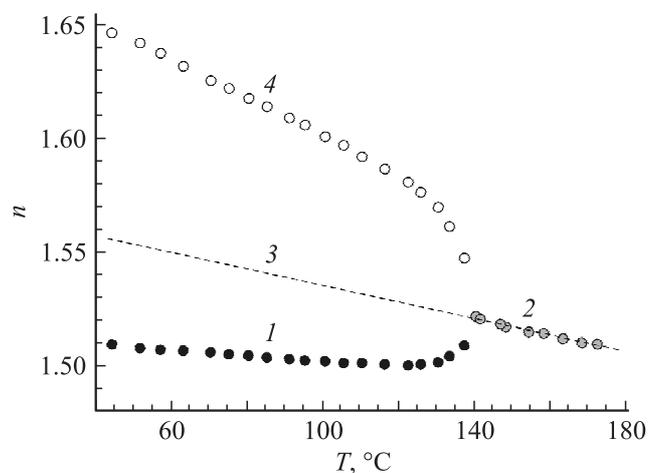
где  $\langle n^2 \rangle$  является экстраполяцией температурной зависимости показателя преломления  $n_{is}$  в область температур

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].

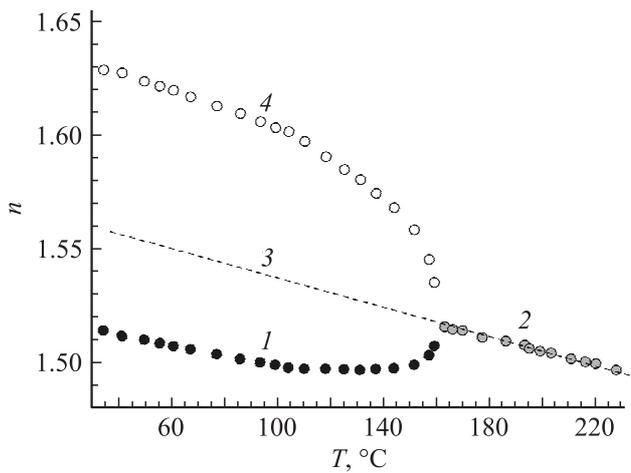
На рис. 3–6 представлены зависимости от температуры экспериментально определенных величин показателей преломления  $n_o$ ,  $n_{is}$  и рассчитанных значений  $n_e$  исследованных лантанидомезогенов. С исполь-



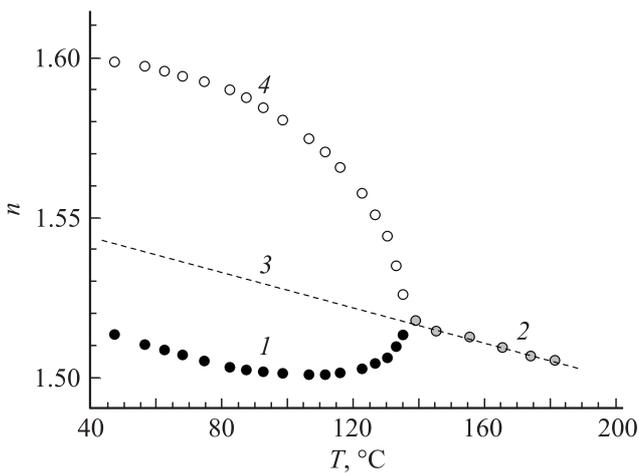
**Рис. 3.** Зависимость показателей преломления комплекса  $\text{Eu}(\text{CPDk}_{3-5})\text{Vру}_{17-17}$  от температуры. 1 —  $n_o$ , 2 —  $n_{is}$ , 3 — экстраполяция  $n_{is}$  в область мезофазы, 4 — расчетное значение  $n_e$ .



**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  $n_e$ .



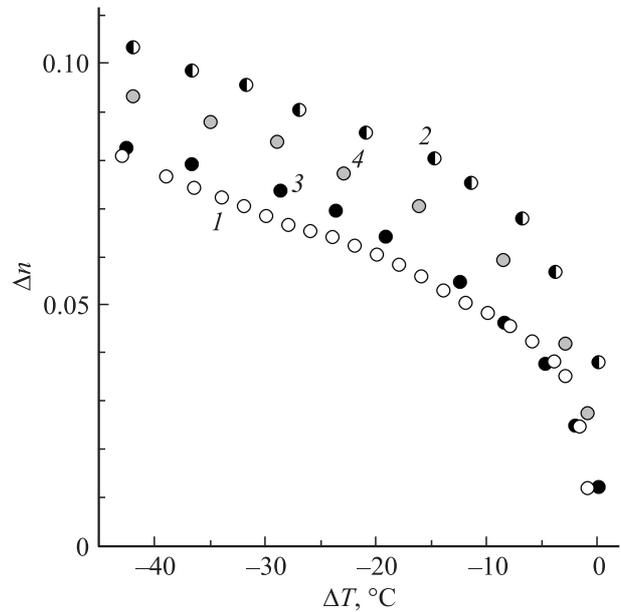
**Рис. 5.** Зависимость показателей преломления комплекса Tb(CPDk<sub>3-5</sub>)Vpy<sub>17-17</sub> от температуры. 1 —  $n_o$ , 2 —  $n_{is}$ , 3 — экстраполяция  $n_{is}$  в область мезофазы, 4 — расчетное значение  $n_e$ .



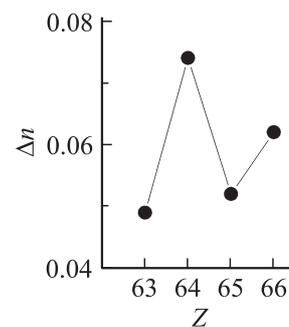
**Рис. 6.** Зависимость показателей преломления комплекса Dy(CPDk<sub>3-5</sub>)Vpy<sub>17-17</sub> от температуры. 1 —  $n_o$ , 2 —  $n_{is}$ , 3 — экстраполяция  $n_{is}$  в область мезофазы, 4 — расчетное значение  $n_e$ .

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



**Рис. 7.** Зависимость оптической анизотропии  $\Delta n$  от относительной температуры  $\Delta T$ . 1 — Eu(CPDk<sub>3-5</sub>)Vpy<sub>17-17</sub>, 2 — Gd(CPDk<sub>3-5</sub>)Vpy<sub>17-17</sub>, 3 — Tb(CPDk<sub>3-5</sub>)Vpy<sub>17-17</sub>, 4 — Dy(CPDk<sub>3-5</sub>)Vpy<sub>17-17</sub>.



**Рис. 8.** Зависимость оптической анизотропии  $\Delta n$  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	$Z$	$T_0, ^\circ\text{C}$	$\Delta n$
Eu(CPDk <sub>3-5</sub> ) <sub>3</sub> Vpy <sub>17-17</sub>	63	131	0.049
Gd(CPDk <sub>3-5</sub> ) <sub>3</sub> Vpy <sub>17-17</sub>	64	137	0.074
Tb(CPDk <sub>3-5</sub> ) <sub>3</sub> Vpy <sub>17-17</sub>	65	137	0.052
Dy(CPDk <sub>3-5</sub> ) <sub>3</sub> Vpy <sub>17-17</sub>	66	160	0.062

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 фазовых переходов  $T_0$  и анизотропия рефракции  $\Delta R$  в зависимости от количества групп  $\text{CH}_2$  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  $\Delta n$  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 [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,  $\rho$  — 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] 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.