

Жидкокристаллические металлсодержащие фазы

А.П.Полищук, Т.В.Тимофеева

*Институт физики Академии наук Украины
252028 ГСП–650 Киев, просп. Науки, 46*

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 ГСП–1 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095)135–5085*

Обобщены материалы по синтезу, изучению строения и свойств ионных, координационных, металлоорганических и элементоорганических соединений, обладающих жидкокристаллическими свойствами. Рассмотренные соединения являются новыми для химии жидкокристаллических соединений. Описаны потенциальные возможности их применения.

Библиография – 211 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1
II. Металлсодержащие ионные жидкие кристаллы	2
III. Жидкокристаллические координационные соединения	3
IV. Заключение	17

I. Введение

Жидкие кристаллы известны более чем 100 лет, однако только в последние полтора-два десятилетия существенно увеличилось число как структурных типов, так и классов химических соединений, способных проявлять мезоморфные свойства. Например, к структурным типам только низкомолекулярных жидких кристаллов в последнее время добавились дискотические, колончатые и нематические фазы.^{1–3} Чашеобразные жидкие кристаллы,⁴ колончатые ассоциаты, в которых молекулы связаны системой Н-связей.^{5,6} К новым для мезогенов классам химических соединений относятся и координационные, чаще всего представляющие собой комплексы мезогенных лигандов с различными металлами,^{7,8} а также некоторые металлоорганические и элементоорганические соединения. Кроме того, в последнее время появились новые сведения о давно известных солях органических кислот, обладающих мезоморфными свойствами.⁹

Очевидно, что физические свойства перечисленных выше соединений должны отличаться от свойств классических органических мезогенов. Так, металлсодержащие мезогены чаще всего парамагнитны и это открывает новые возможности их практического использования.

В обзоре мы попытались обобщить данные о способах получения (в том случае, если они не тривиальны), строении и свойствах новых металлсодержащих мезогенов. Кроме того, мы старались проследить, где это возможно, взаимосвязь строения молекул, типа упаковки в кристалле и характера

существующих межмолекулярных взаимодействий с проявляемой (или не проявляемой) данным соединением склонностью к образованию определенных типов мезофаз. Такой анализ позволяет глубже понять особенности строения жидкокристаллических фаз, в ряде случаев выявить новые типы мезофаз, а также предсказать наличие мезогенной активности у конкретных соединений.

Следует отметить, что в настоящей статье значительное место занимает анализ собственных работ авторов, так как работы зарубежных исследователей достаточно подробно освещены в обзоре.⁷ К сожалению, в⁷ практически не вошли работы, опубликованные в отечественных журналах, и настоящая статья должна, по нашему мнению, ликвидировать этот пробел.

При анализе материала можно использовать разные подходы к классификации рассмотренных объектов. Мы считаем, что наиболее целесообразно сгруппировать мезогенные металлсодержащие соединения следующим образом: ионные, координационные, которые в свою очередь могут быть подразделены по типам лигандов и представляют наиболее многочисленную группу, элементоорганические и металлоорганические. Следует, однако, иметь в виду условность любой классификации и возможность отнесения одного и того же соединения одновременно к разным группам.

Мы не будем останавливаться на структурной классификации типов жидких кристаллов, так как она достаточно подробно описана в книге,¹⁰ а также в обзорах.^{3,11} При рассмотрении ограничимся в основном низкомолекулярными термотропными жидкими кристаллами, так как высокомолекулярные, а также лиотропные представляют, отдельные самостоятельные группы.

А.П.Полищук. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории спектроскопических методов Института физики АН Украины

Т.В.Тимофеева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

Дата поступления 22 октября 1992 г.

II. Металлсодержащие ионные жидкие кристаллы

Ионные жидкие кристаллы известны давно. Характерная особенность этих соединений – возможность раздельного существования катионной и анионной частей молекул в мезофазе (в отличие от молекулярных жидких кристаллов, в которых металл прочно координирован атомами лигандов) – обуславливает ряд новых свойств таких фаз. Типичными представителями ионных жидких кристаллов являются соли карбоновых кислот.

1. Соли карбоновых кислот

Еще в 1910 г. Форлендер (см. ¹²) впервые обнаружил жидкокристаллическое состояние при плавлении солей длинноцепочечных карбоновых кислот, называемых мылами.

Структурные исследования при высоких температурах безводных термотропных мезофаз ряда гомологов солей длинноцепочечных жирных кислот $C_nH_{2n+1}COOH$, $n = 9 \div 19$ (n – нечетные) описаны в большой серии работ. ^{13–16} В этих работах на основе рентгенографических данных установлены следующие структуры: слоистые (смектические) с упорядоченным или неупорядоченным расположением алифатических цепей, дискотические с ортогональной решеткой (например, у натриевых солей жирных кислот), колончатые (ленточные) с гексагональной упаковкой колонок. Весь набор описанных структурных типов может обнаруживаться в солях гомологов одного и того же металла. Например, карбоксилаты кальция, исследованные в температурном интервале 20–300°C, ниже 100° характеризуются слоистой структурой с расположением алкильных цепей перпендикулярно плоскости слоя, от 120° до 180° – гексагональной упаковкой цилиндрических ассоциатов. ¹⁶ К сожалению, рентгенографические исследования мезофазы не дают возможности установить детальную картину упаковки молекул в дисках и цилиндрах, ^{13–16} а наиболее вероятные предположения об их строении могут быть сделаны только на основе рентгеноструктурных исследований соответствующих монокристаллов.

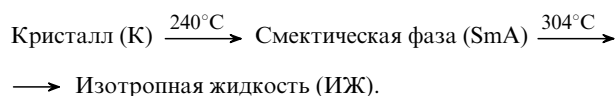
В начале 1970-х годов было обнаружено, что короткоцепочечные гомологи солей низших карбоновых кислот также обладают термотропным мезоморфизмом. ¹⁷ Описанию их структуры, термодинамических, транспортных и оптических свойств посвящен обзор. ⁹

Обнаружение мезофаз у подобных соединений, названных ионными жидкими кристаллами (ИЖК), было достаточно неожиданным, так как для них не характерно наличие вытянутых молекул, что является обычно одним из основных условий проявления мезоморфизма. Считается, ⁹ что частицы, образующие эти мезофазы, представляют собой квазиглобулярные ассоциаты, содержащие катионы металлов (Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cs^+) и карбоксилат-анионы ($n-C_nH_{2n+1}COO^-$, $2 \leq n < 7$). Последние не имеют явно выраженной анизотрии (отношение длины к ширине не превышает 2). Кроме того, в отличие от классических молекулярных жидких кристаллов, ионные жидкие кристаллы характеризуются высоким отношением электростатических зарядов составляющих их компонент к общему числу атомов, что приводит к доминированию кулоновских сил над ван-дер-ваальсовыми при формировании структуры последних. Ионные жидкие кристаллы имеют собственную проводимость, которая на 6–8 порядков превышает примесную в классических органических жидких кристаллах. Данные работы ¹⁸ свидетельствуют, что перенос заряда в карбоксилатных расплавах осуществляется в основном катионами металла.

Структуру мезофаз ионных жидких кристаллов изучали методами рентгенографии, ПМР, ЯМР ²³Na для бутирата и

изовалерата натрия, ^{19–21} методом рентгенографии капроата калия (предположения о структуре сделаны на основе рентгеноструктурного исследования монокристаллов ²²) n -алканоев таллия и натрия. ^{23–25} В последнее время удалось изучить ряд кристаллических структур таких солей и это дало возможность уточнить и детализировать информацию о строении мезофаз.

Структурные исследования монокристаллов и термотропных мезофаз алканоев металлов немногочисленны, причем полный рентгеноструктурный анализ осуществлен только для некоторых (в основном гидратированных) форматов и ацетатов. ²⁶ Причина этого – сложность получения монокристаллов данной группы солей. В последнее время появились, однако, сообщения о структурных исследованиях подобных солей, в частности бутирата бария ($BaBut_2$), образующего смектическую фазу А:



Синтез этого соединения осуществлен по методике, описанной в работе. ²⁷

В кристаллической структуре $BaBut_2$ присутствуют два симметрически независимых атома бария, каждый из которых координирован восемью атомами кислорода. ²⁸ Координация атомов бария может быть описана полиэдром, в нижнем и верхнем основаниях которого лежат неправильные четырехугольники, повернутые друг относительно друга (рис. 1). При такой координации атом бария как бы зажат двумя «кислородными крышками», по обе стороны от которых располагаются алкильные цепи бутират-анионов. Связи металл-кислород имеют существенно ионный характер (сумма ионных радиусов меньше или равна расстояниям $Ba-O$, найденным в кристалле, 2.687–2.936 Å). Следует особо отметить, что в работе ²⁸ впервые для ИЖК установлено взаимное расположение катионов металла и карбоксильных групп анионов. Поскольку способ упаковки молекул в мезогенном кристалле в определенной степени может наследоваться мезофазой, то найденная координация металла, по крайней мере в общих чертах, должна сохраняться и в мезофазе, как это наблюдалось, например, для металлокомплексов с шиффовыми основаниями и ряда других соединений. ^{5,6,8} Упаковка молекул в кристалле $BaBut_2$ имеет явно выраженный бислойный характер, причем внутри каждого двойного слоя сетки из атомов бария и кислорода образуют электрически заряженные катион-анионные пласты, отделенные друг от друга слоями алкиль-

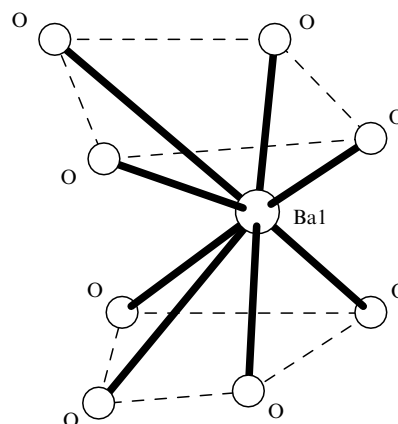


Рис. 1. Координация ²⁸ атома Ba(1) в структуре $BaBut_2$.

Угол между плоскостями, образованными атомами кислорода, составляет 9°

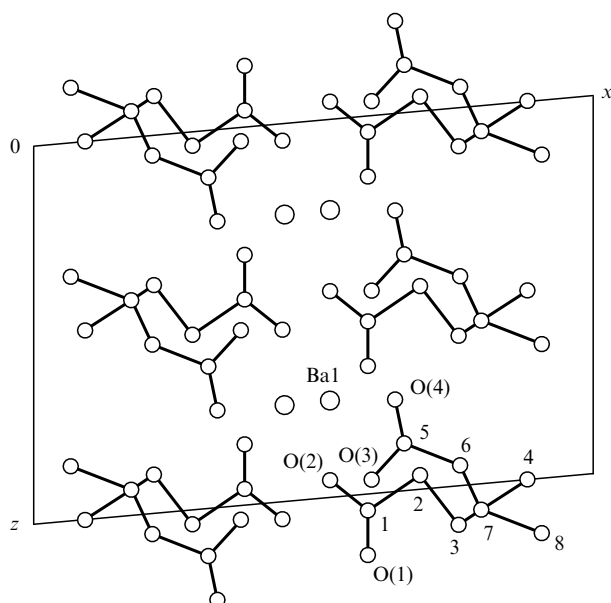


Рис. 2. Упаковка первой независимой молекулы бутирата бария в проекции на плоскость xz

ных заместителей (рис. 2). Можно предположить, что в процессе плавления «раскачка» алкильных заместителей происходит раньше, чем разрушение барий-кислородных пластов. В результате появляется возможность скольжения алкильных слоев друг относительно друга, что благоприятствует образованию смектической мезофазы.

Исследования малоуглового рассеяния застеклованной мезофазы BaBut_2 показали,²⁸ что толщина бислоя (14.02 Å) несколько меньше толщины соответствующего бислоя в кристалле (14.63 Å). Возможно, это связано с частичным сжатием слоев в мезофазе за счет сильных электростатических взаимодействий между соседними бислоями. Такой же эффект наблюдался и для гомологов *n*-алканоев таллия,²⁹ имеющих большие возможности конформационного изменения алкильных цепей. Добавление различных количеств бутирата натрия (20, 40 и 50 мол.%) в расплав BaBut_2 практически не меняет межслоевое расстояние в мезофазе. Это объясняется близкими поляризующими способностями обоих катионов, а также тем, что при указанных вариациях состава не происходит заметных изменений характера электростатических взаимодействий в катион-анионном пласте, а следовательно, и объема пласта.

Смектическая мезофаза А обнаружена³⁰ также для гидратированной формы изовалерата кадмия



строение которого в общих чертах похоже на строение BaBut_2 . Атом металла в кристалле занимает частное положение на оси второго порядка и координирован шестью атомами кислорода, два из которых принадлежат молекулам воды. Координационное окружение атома кадмия представляет собой полиэдр, в нижнем и верхнем основаниях которого лежат треугольники из атомов кислорода, связанные кристаллографической осью второго порядка, при этом угол между ними составляет 14.8° . Расположение молекул в комплексе кадмия, как и в кристалле BaBut_2 , бислое: атомы кадмия и кислорода образуют пласты, между которыми находятся алкильные цепи. Присутствие в структуре двух молекул воды приводит к образованию двух цепочек водородных связей, которые объединяют анионы внутри одного бислоя.

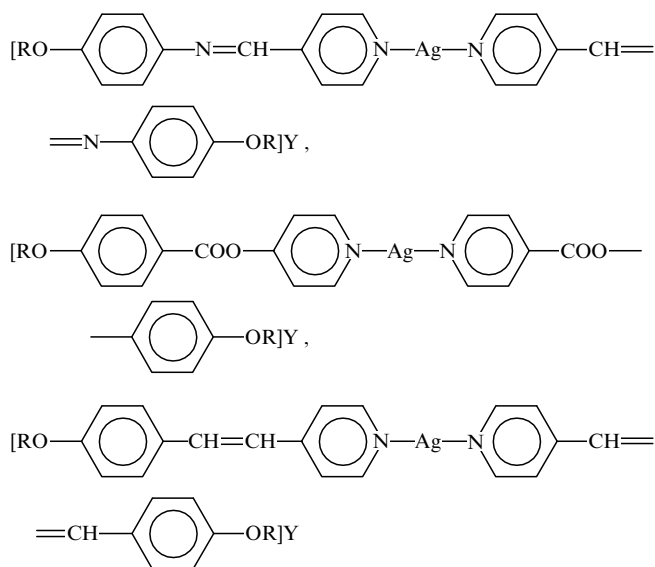
Толщина бислоев в мезофазе (14.1 Å) заметно превышает толщину слоев в кристалле (12.29 Å). Это объясняется наклонным расположением молекул в кристалле к плоскости слоя, которое меняется на ортогональное при переходе в смектическую фазу А. ИК-Спектроскопические исследования показывают, что в процессе нагревания кристаллов изовалерата кадмия и их переходе в мезофазу происходит лишь частичная потеря воды, присутствие которой обуславливает мезоморфизм (безводное вещество мезофазы не образует).³⁰

Отсутствие мезоморфизма в гидрате бутирата магния ($\text{MgBut}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), кристаллическая структура которого также характеризуется бислоевым расположением молекул,³⁰ можно связать с высокой поляризующей способностью катиона, вследствие чего из-за малого радиуса металла не выполняется условие существования ионных жидких кристаллов $Z_k/r_k^2 < 1.05$ (Z_k и r_k — соответственно заряд и радиус катиона).³¹ Однако нам представляется, что наличие в кристалле разветвленной трехмерной сетки водородных связей также неблагоприятно для проявления мезоморфизма. Кроме того, молекулы воды экранируют катион Mg^{2+} таким образом, что второй бутират-анион не связан непосредственно с катионом металла. Наличие такой связи, по-видимому, является необходимым для образования ионных жидких кристаллов.

Следует отметить, что ионные жидкие кристаллы и их бинарные смеси являются перспективными материалами для получения переохлажденных мезоморфных тел — жидкокристаллических стекол. Кроме того, ионные жидкие кристаллы обладают высокой оптической чувствительностью, которую можно изменять, воздействуя даже небольшими электрическими полями.

2. Соли комплексных катионов

Достаточно многочисленной группой ионных жидких кристаллов являются соли серебра с комплексными катионами и разнообразными анионами^{32, 34}



(где $\text{Y} = \text{BF}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-, \text{R} = \text{C}_{n}\text{H}_{2n+1}$).

В этой группе для солей со сложноэфирными лигандами характерны более широкие интервалы условий существования мезофаз и большее разнообразие полиморфных модификаций, чем для солей с иминолигандами. Наибольшее число мезоморфных фаз обнаружено у солей со стильбазольными лигандами и додецилсульфатным анионом (ДОС), причем это особенно заметно для алкоксильных гомологов с $n > 5$.

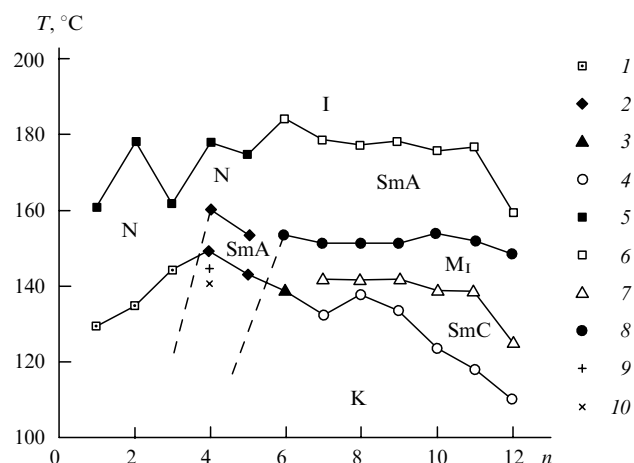


Рис. 3. Фазовая диаграмма гомологов $[Ag(TAC)_2][DOC]$.³⁴ Пунктиром ограничена область существования фазы SmA. Фазовый переход: 1 – K → N; 2 – K → SmA и SmA → N; 3 – K → M_I; 4 – K → SmC; 5 – N → I; 6 – SmA → I; 7 – SmC → M_I; 8 – M_I → SmA; 9 – (SmA → N_R); 10 – (N_R → SmC); N – нематическая фаза, N_R – возвратный нематик, K – кристалл, I – изотропная жидкость

На рис. 3 представлена фазовая диаграмма гомологов последней из перечисленных выше солей (производное транс-4-алкокси-4'-стильбазола (TAC)). Точки на диаграмме отвечают фазовым переходам, изученным методами ДСК, рентгенографии, в том числе с использованием синхротронного излучения. Например, для нематической фазы $[Ag(TAC)_2][DOC]$ ($R = C_3H_7$) на рентгенограмме был найден пик, отвечающий расстоянию 33.1 Å, которое хорошо согласуется с длиной комплексного аниона, равной 35.1 Å. Для гомолога с $R = C_3H_{25}$ фаза при 138°C была идентифицирована как кубическая с параметром элементарной ячейки 73.4 Å. Эта изотропная кубическая фаза (M_I на схеме фазовых переходов, см. рис. 4) оказалась сходной с фазой D, найденной ранее для дифенилкарбоновых кислот.³⁵ Свойства солей с другими анионами (NO_3^- , $CF_3SO_3^-$) близки к найденным для солей ДОС, однако они не образуют столь большого числа полиморфных фаз. Выявленный полиморфизм рассмотренных солей серебра может найти применение в электрохимии.

III. Жидкокристаллические координационные соединения

В настоящее время координационные соединения являются самой многочисленной и наиболее детально исследованной группой жидкокристаллических металлосодержащих веществ. Их поведение сходно с поведением классических органических жидких кристаллов, так как они, в отличие от ионных жидких кристаллов, представляют собой молекулярные фазы. Однако наличие металла, естественно, обуславливает ряд новых свойств.

В этом разделе мы рассмотрим комплексы с карбоксилатными, β-дикетонатными, салицилальдиминатными и другими лигандами, большинство из которых в неkoordinированном состоянии также являются мезогенными соединениями. Сравнение строения мезофаз, координационных соединений и свободных лигандов в ряде случаев также представляет интерес, так как дает возможность предсказать тенденцию изменения свойств этих соединений.

1. Комплексные мезогены с карбоксилатными лигандами

Первым среди мезогенных карбоксилатов был стеарат меди.³⁶ Методы получения, строение твердо- и жидкокристаллических фаз, подвижность молекул упомянутого соединения и других карбоксилатов вида $[M_2(\mu-O_2CC_nH_{2n+1})_4]$, где $n > 4$, $M = Cu, Ru, Rh, Mo$, изучались многими исследователями.

Обычно карбоксилаты двухвалентных металлов получают в результате реакций обмена солей щелочных металлов жирных кислот с солями соответствующих двухвалентных металлов. Кроме того, возможно их получение путем сплавления жирных кислот с гидроксидами металлов.³⁷ Молекулярное строение карбоксилатов достаточно хорошо известно^{38–40} по данным рентгеноструктурного исследования монокристаллов алканоев меди с $n = 4, 8, 10$. Их молекулы представляют собой биядерные комплексы, в которых каждый атом меди имеет квадратно-бипирамидальную координацию, причем в экваториальной плоскости он окружен четырьмя атомами кислорода, одна из вершин пирамиды занята атомом меди, вторая – атомом кислорода соседнего комплекса (рис. 4). Среднее расстояние Cu – O для всех пяти атомов кислорода составляет 2.01 Å, Cu – Cu – 2.59 Å. В кристаллах исследованных алканоев молекулы упаковываются в стопки таким образом, что ось стопки проходит через центры тяжести молекул.

Проведены^{41–45} систематические исследования карбоксилатов меди с $n = 4 \div 24$ методами ДСК, оптической микроскопии, рентгенографии мезофазы и EXAFS-спектроскопии. Рентгенографическое исследование мезофазы показало,⁴⁵ что при температурах выше 120°C карбоксилаты меди образуют колончатую дискотическую фазу с плоской гексагональной решеткой. В исследованных мезофазах ядра двухъядерных комплексов расположены вдоль оси колонки, причем независимо от длины алкильных цепей расстояние между соседними комплексами в колонке равно 4.7 Å. Расстояния между самими колонками меняются в зависимости от длины алкильных цепей и составляют 15–25 Å. Отметим, что расположение молекул в рассмотренных мезофазах (рис. 5) и в монокристаллах этих соединений сходно. По мнению авторов работы,⁴² мезофазы карбоксилатов

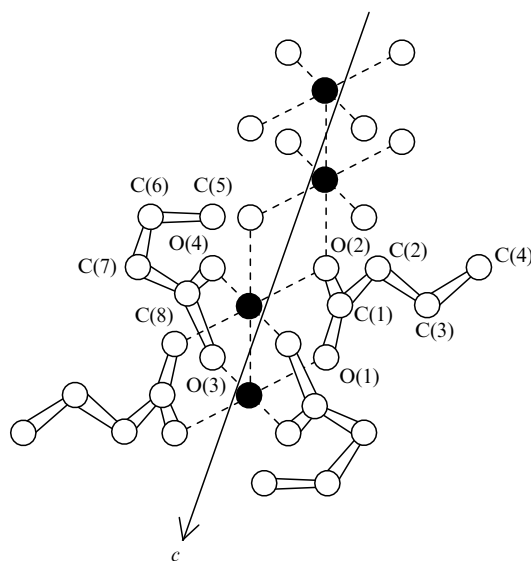
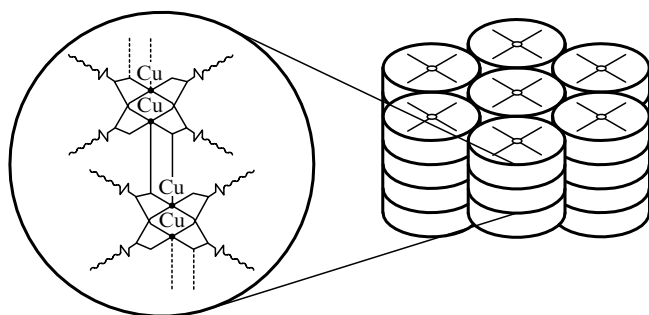


Рис. 4. Строение карбоксилатного комплекса меди ($n = 4$) в кристалле³⁸

Стрелкой показано направление колонки

Рис. 5. Колончатая мезофаза карбоксилатов меди⁷

меди являются первым примером термотропной колончатой жидкокристаллической фазы, в которой молекулы только с четырьмя эквивалентными заместителями (собственная симметрия молекулы приближается к четверной) образуют гексагональную фазу. Данные EXAFS-спектроскопических исследований подтвердили, что расстояние металл-металл в двухъядерном комплексе остается неизменным при переходе из кристалла в мезоморфное состояние.⁴³

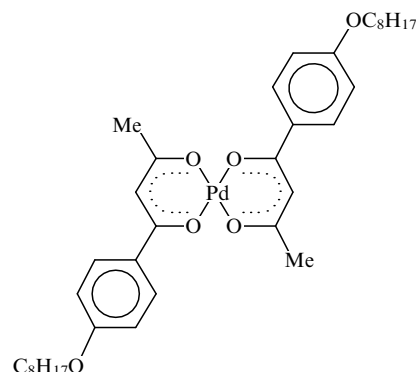
В работе⁴⁶ были исследованы карбоксилатные комплексы тетраakis[2,2-(диоктил)ацетата-О,О']димеди(II). Отличительной особенностью таких комплексов с разветвленными заместителями является то, что область существования мезофазы опускается ниже комнатной температуры и достигает -20°C . Возможно, что помимо разветвленности цепи на это оказывает влияние присутствие в мезофазе примесных ионов. Рентгенографическое исследование позволило отнести данную мезофазу к дискотическому колончатому гексагональному типу с расстояниями между дисками $4.6 \text{ \AA}$ и между колонками $21.5 \text{ \AA}$. Молекулярные комплексы упомянутого карбоксилата меди с пиразином и 4,4'-дипиридиллом также образуют мезофазы, строение которых еще однозначно не установлено.

Для карбоксилатов двухвалентного родия и аналогичных медных комплексов обнаружено⁴⁷ сходство поведения и структуры. По данным EXAFS-спектроскопии расстояние Rh–Rh в димерном комплексе $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})_4]$ составляет $2.38 \text{ \AA}$, а межмолекулярное расстояние Rh...Rh, дополняющее координацию атома металла, равно $3.16 \text{ \AA}$. Наличие дополнительной координации в мезофазе подтверждено и данными рамановской спектроскопии.⁴⁸ Это позволило предположить, что здесь авторы впервые имеют дело с комплексом колончатого типа, в котором имеется цепочка связей металл–металл внутри дискотической колонки. Мезофазы сходного строения обнаружены и для двухъядерных комплексов хрома и молибдена,^{49,50} причем в последнем случае атомы металла связаны четверной связью. Аналогичные фазы найдены для двухъядерных комплексов Ru(II). В работе⁵¹ описаны синтез и свойства комплексов рутения смешанной валентности $\text{Ru}(\text{RCO}_2)_4\text{X}$, где $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$; $\text{X} = \text{Cl}$, RCOO . Оказалось, что комплексы с $\text{X} = \text{Cl}$ немезогенны, в то время как при $\text{X} = \text{RCOO}$ образуется гексагональная ($\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$) или ортогональная ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$) колончатые мезофазы. Эти соединения являются, по-видимому, первым примером жидких кристаллов со смешанной валентностью.

2. Мезогенные комплексы β -дикетонатов

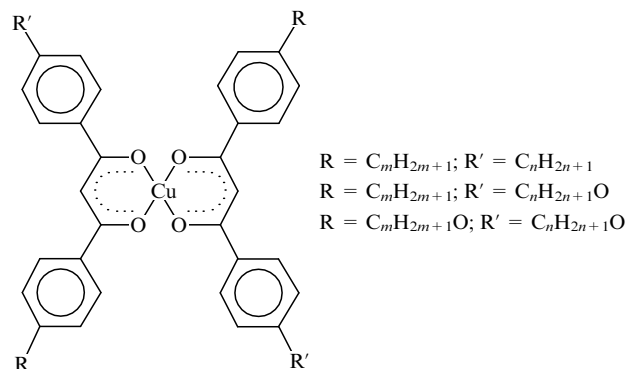
бис-Лигандные комплексы β -дикетонатов, в частности с палладием и медью, имеющие подходящие заместители, в ряде случаев проявляют мезоморфные свойства. Эти комплексы можно получить при взаимодействии β -дикетонатов с солями соответствующих металлов. Впервые мезоморфизм был обнаружен и описан⁵² для комплекса палладия, моле-

кула которого имеет стержнеобразную форму.



В работе⁵² указывается, что хотя данный комплекс проявляет мезоморфизм (по результатам ДСК) его не удалось изучить оптическими методами из-за потемнения образцов при нагревании. Аналогичные комплексы меди с алкильными заместителями разной длины мезоморфизмом не обладают.⁵³

Значительно более перспективными мезогенами оказались комплексы меди, впервые описанные в работах,^{54,55} в которых β -дикетонатные лиганды имеют по два фенильных радикала с одинаковыми или различными концевыми заместителями в пара-положении:



Комплексы такого типа склонны к образованию высокоупорядоченных дискотических, в частности слоистых, фаз. Комплексы α -дикетонатов с одинаковыми алкильными заместителями у фенильных радикалов имеют несколько более высокие температуры плавления и просветления, чем те же комплексы с несимметричными заместителями. Например, при $n=7$, $m=13$ интервал существования мезофазы составляет $71 \div 122^{\circ}\text{C}$, при $n=m=(10-89.5) \div 128.5$ и при $n=m=(12-95.1) \div 113.4^{\circ}\text{C}$. Установлено,⁷ что комплексы с алкильными концевыми заместителями обладают более широкой областью существования мезофазы, чем комплексы с алкоксильными заместителями. В то же время аналогичные дикетонатные комплексы никеля вообще не образуют мезофаз.⁵⁵

Установлены структуры монокристаллов⁵⁶⁻⁵⁸ двух комплексов этого ряда с $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ и $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_8\text{H}_{17}$. Заметим, что к настоящему времени это удалось сделать лишь для очень немногих соединений, образующих дискотические фазы. По данным рентгеноструктурного исследования, атом меди имеет плоскочастную конфигурацию, угол поворота фенильных циклов относительно плоскости центрального ядра не превышает 20° . Алкильные цепи, как и в других мезогенных молекулах,^{5,8} характеризуются высокими тепловыми факторами, что говорит об их значительной подвижности, которая еще больше возрастает в мезофазе.

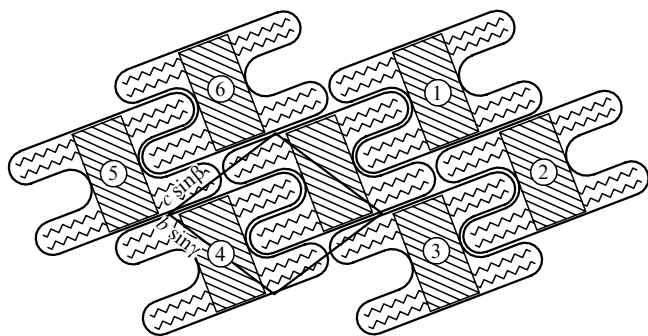


Рис. 6. Колонки в кристалле $^{57}\beta$ -дикетонатного комплекса меди ($R = OC_8H_{17}$)

Димеры обведены сплошной линией, а их центральные части заштрихованы. Числами обозначены ближайшие соседи димера

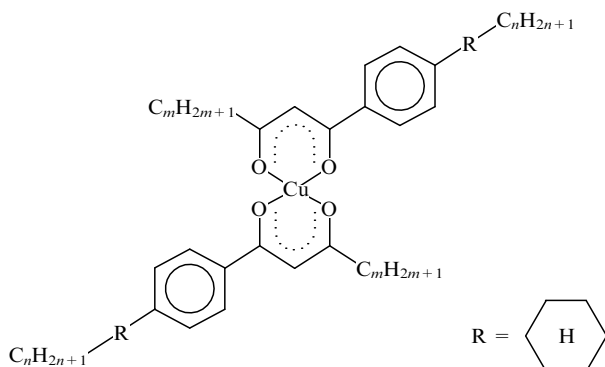
Упаковка молекул в кристалле с $R = OC_8H_{17}$ слоисто-колончатая.⁵⁷ Молекулы в колонках, в отличие от обычных дискотических фаз, сгруппированы в centrosymmetричные димеры, а каждая колонка окружена шестью соседними, однако их взаимное расположение далеко от гексагонального типа. Центральная часть колонки со всех сторон окружена алкильными заместителями собственной и соседних колонок (рис. 6).

Колончатая укладка характерна, однако, не для всех соединений этого ряда. Так, для молекул с $R = R' = C_{12}H_{25}$ данные рентгенографического исследования мезофазы⁵⁹ позволили приписать ей слоистое строение с равномерным расположением молекул в слое и отсутствием колончатого упорядочения.

Показано,^{60,61} что увеличение числа заместителей в фенильных циклах 1,3-бис(фенил)- β -дикетонов в ряде случаев также позволяет получить дискотические соединения. Дискотические фазы обнаружены для медных комплексов с 3,4-положением оксиалкильных заместителей и не найдены для соединений с 3,5-замещением. Аналогичные никелевые комплексы не образуют мезофаз. Не обнаружены мезофазы и для ряда других комплексов с алкильными заместителями.⁶²

При наличии заместителей, придающих соединениям β -дикетонов существенную анизотрию (например, как в случае комплексов меди^{63,64} с $R = Ar-C_{10}H_{21}$ и $R' = Me, Et, OMe, OEt, OPr$) меняется тип образующейся мезофазы. Она становится нематической, сохраняя при этом черты, присущие дискотическим нематикам. Считают,⁶⁵ что эта группа соединений является первым примером двусных нематических металломезогенов.

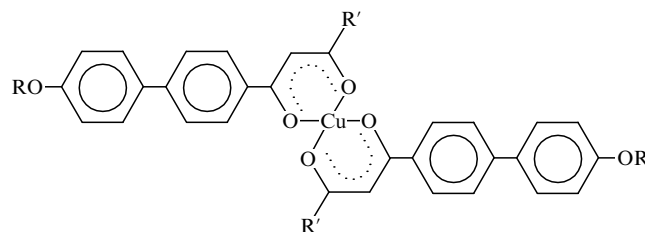
Сходные комплексы с одним фенильным и одним алкильным заместителем в β -дикетоновом лиганде



также образуют нематические фазы.⁶⁶ Для двух из них с $n = 3, m = 1$ и $n = 3, m = 8$ удалось исследовать кристаллическую структуру.⁶⁶ Строение первой молекулы близко к плоскому

(за исключением небольшого поворота фенильных циклов, не более 12° , относительно плоскости металлохелатного ядра). Вторая же молекула существенно не плоская: здесь из центральной плоскости выведены не только фенильные циклы (не более чем на 21°), но и алкильные заместители (на $\sim 40^\circ$). Очевидно, что соединение, построенное из стержнеобразных молекул с $n = 3, m = 1$, проявляет нематические свойства. Молекулы с $n = 3, m = 8$ упаковываются в кристалле в слои, что указывает на возможность существования смектической фазы. Однако соединение образует лишь монотропную нематическую фазу. Это, по нашему мнению, можно объяснить именно наличием в кристалле слоев, которые для перехода в нематическую фазу непосредственно из твердой должны быть разрушены. По-видимому, такое же разрушающее действие на слоевую структуру оказывает добавка нематогенного 4-4'-(*n*-пентилциклогексил)-4'-цианобифенила. Причина отсутствия смектической фазы может быть найдена в результате анализа энергии межмолекулярного взаимодействия, например, по методике, использованной в работе.⁸

На первый взгляд, вполне естественно предположить, исходя из формы молекулы, наличие нематической мезогенной фазы для соединений с общей формулой



синтез, свойства и структура которых для гомологов с $R' = Me, R = C_nH_{2n+1}, n = 8 \div 12, 16, 18$ описаны в работе.⁶⁷

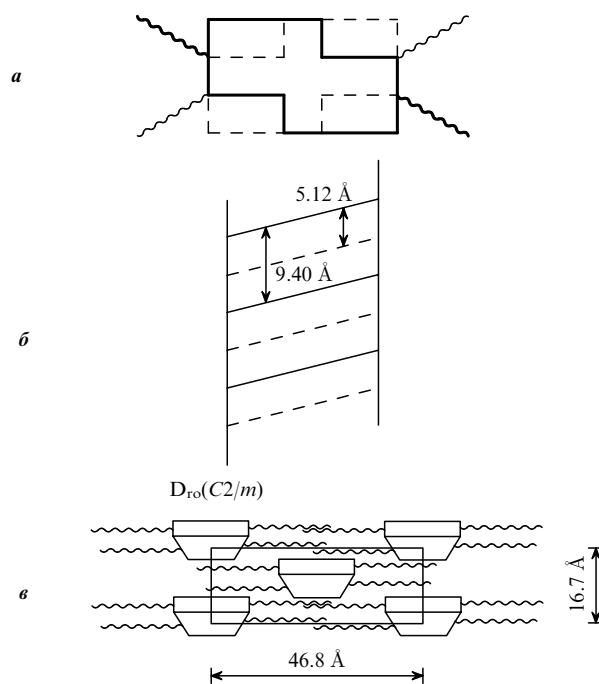


Рис. 7. «Дискотическая» фаза, построенная из стержнеобразных молекул;⁶⁷

a – схема строения молекулярного димера; *б* – расположение димеров в стопках (междимерное расстояние 9.40 Å, внутримерное 5.12 Å; *в* – схема упаковки колонок в ортогональной мезофазе; параллелепипедами изображены центральные части молекулярных димеров

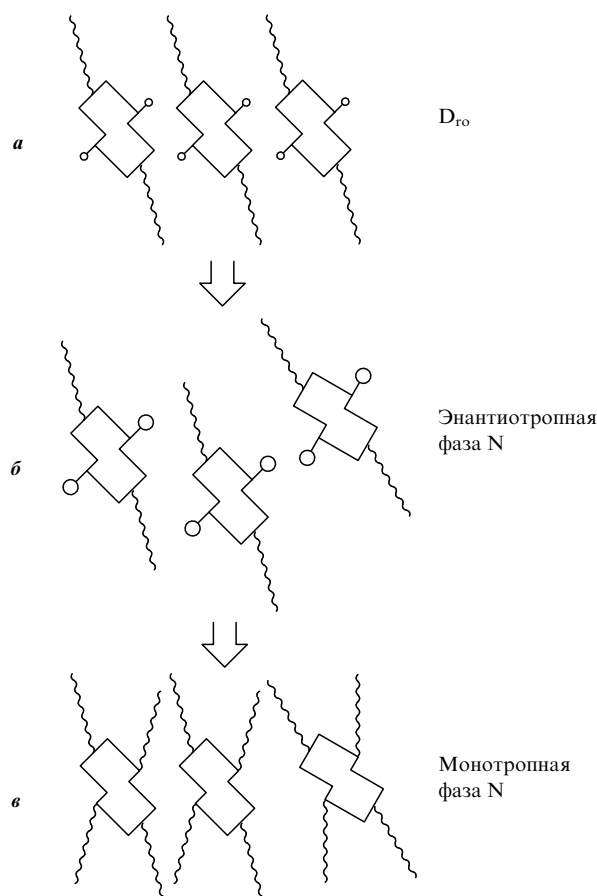


Рис. 8. Три типа молекул, образующих «дискотические» (а), энантиотропные (б) и монотропные (в) нематические фазы ⁷⁰

Все указанные гомологи, кроме гомолога с $n = 8$, образуют так называемую ортогональную колончатую упорядоченную дискотическую мезофазу D_{ro} , которая первоначально не упомянута в классификации дискотических мезофаз, предложенных Дестраде в работе,⁶⁸ однако она недавно добавлена к этой классификационной схеме.⁶⁹ Рентгенографически наиболее подробно изучена мезофаза гомолога с $n = 16$. Полученные данные позволили построить модель мезофазы (рис. 7). Молекулы указанного гомолога имеют не дискообразную, а стержнеобразную форму, поэтому авторы считают, что элементарными единицами, из которых построены колонки, являются молекулярные димеры. Подобные димеры обнаруживались и раньше в кристаллических структурах дискотиков, в частности в упомянутых выше комплексах, описанных в работах.^{56, 66} Димеры (рис. 8, а) упорядоченно расположены вдоль оси колонки (рис. 8, б). Расположение колонок характеризуется плоской ортогональной решеткой симметрии $C2/m$ с параметрами, указанными на рис. 8, в. Этот пример еще раз подтверждает, что для образования колончатой дискотической фазы важна не только форма молекулы, но и характер агрегации молекул внутри мезофазы. По нашему мнению, однако, эту фазу нельзя назвать дискотической, так как она не содержит дискообразных молекул, а следует, по-видимому, отнести к фазам, построенным из колончатых ассоциатов недискотических молекул, например, как в работах.^{5, 6}

Введение в упомянутые комплексы более объемистых заместителей R' , например C_4H_9 , C_8H_{17} , $C_{12}H_{25}$ приводит к тому, что молекулы становятся менее анизотричными, перестают образовывать дискотические фазы типа D_{ro} , а образуют энантиотропные или монотропные нематические фазы.⁷⁰ Схемы фазовых переходов для этих соединений

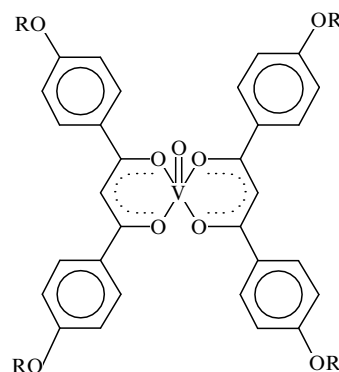
Таблица 1. Температуры фазовых переходов ($^{\circ}C$) в нематических комплексах β -дикетонатов меди ⁷⁰

R	R'	Фазовый переход
C_4H_9	C_4H_9	$K \xleftrightarrow{201.0} N \xleftrightarrow{205.3} ИЖ$
C_8H_{17}	C_4H_9	$K \xleftrightarrow{170.0} N \xleftrightarrow{176.3} ИЖ$
$C_{12}H_{25}$	C_4H_9	$K \xleftrightarrow{111.5} K_2 \xleftrightarrow[медленно]{153.3} ИЖ$ $N \xleftrightarrow[быстро]$
C_8H_{17}	C_8H_{17}	$K \xleftrightarrow[медленно]{166.9} ИЖ$ $N \xleftrightarrow[быстро]{155}$
$C_{12}H_{25}$	$C_{12}H_{25}$	$K_1 \xleftrightarrow{108.5} K_2 \xleftrightarrow{128.5} K_3 \xleftrightarrow{139.5} ИЖ$ $K_4 \xleftrightarrow[медленно]{147.5} ИЖ$ $N \xleftrightarrow[быстро]{137.0}$

приведены в табл. 1. Характер нематической мезофазы определяется соотношением длин заместителей R и R' , т.е. формой молекулы. Замена небольших метильных групп (рис. 8, а) на более объемистые n -бутильные (рис. 8, б) препятствует образованию дискотической фазы D_{ro} , а при еще большем увеличении длины, а следовательно, подвижности и неупорядоченности концевых алкильных заместителей, нематические фазы могут быть получены только из изотропной жидкости при быстром охлаждении. После длительного выдерживания расплава при температуре на несколько градусов ниже температуры просветления для соединений, обладающих монотропным нематическим мезоморфизмом, обнаружено формирование геликоидальных мезофаз (рис. 8, в). Интересно, что соответствующие некоординированные лиганды образуют смектические фазы.⁷⁰

Для большого ряда сходных комплексов, в которых один из фенильных циклов заменен на циклогексильный или фторфенильный, также обнаружены нематические мезофазы энантиотропного или монотропного типов ⁷¹ (исключение составляет один случай, когда была найдена смектическая мезофаза). Здесь, в отличие от предыдущей группы комплексов, мезоморфизм самих лигандов более разнообразен. Для них обнаружены нематические фазы и смектические мезофазы разных типов.

Мезогенных комплексов других металлов с β -дикетонатными лигандами найдено пока немного. Можно упомянуть октаэдрический комплекс трехвалентного железа ⁷ $Fe(RCOCHCOR)_3$, являющийся, по-видимому, первым примером октаэдрического металломезогена. и мезогенные комплексы оксаванадия(IV),⁷²

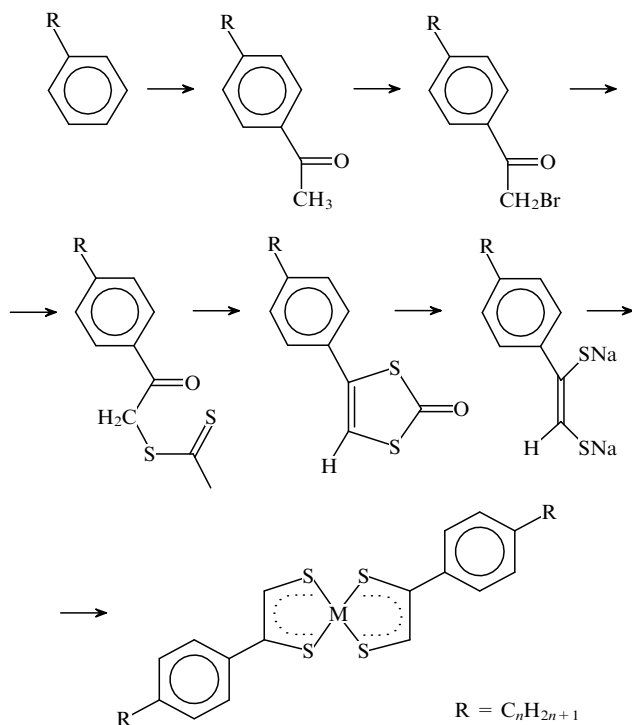


$R = C_{10}H_{21}O$

для которых найдены дискотические гексагональные колончатые фазы D_h .

3. Дитиоловые мезогенные металлокомплексы

Дитиолоновые комплексы сходны по строению с карбоксилатными и для них в зависимости от характера концевых заместителей, возможно обнаружение нематической, смектической или дискотической фаз. Опишем первый, один из наиболее тщательно изученных рядов дитиолонов, синтез которых осуществлен по следующей схеме:^{73–76}

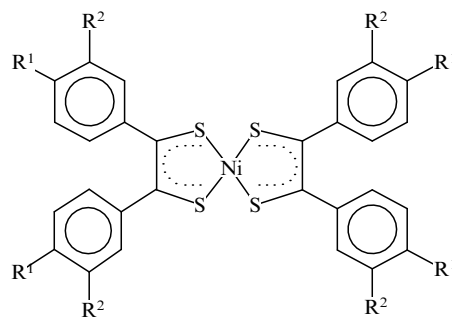


Указанные комплексы ($M = Ni, Pt$)⁷⁵ проявляют нематический мезоморфизм при $n = 4, 5$ и образуют фазу SmA при $n \geq 6$.

Структурное исследование монокристалла комплекса никеля⁷⁶ ($n = 8$) показало, что координация атома металла плоская, заместители располагаются в транс-ориентации, и это обуславливает максимально вытянутую форму молекулы. Молекулы в кристалле упаковываются в слой, что, по-видимому, предопределяет проявление этим соединением смектического мезоморфизма.

Предполагается, что молекулы дитиолоновых комплексов, обладающие заметными электроакцепторными свойствами, могут образовывать комплексы с переносом заряда (КПЗ) с электронодонорными молекулами, например жидкокристаллическими производными тетрафюльвалена.⁷⁷ Оказалось, однако, что синтезированные соединения КПЗ не образуют.⁷⁷ В то же время в смеси с цианобифенилами они могут быть использованы как лазерные красители.⁷⁸ Наконец отмечается,⁷⁵ что комплексы палладия, в отличие от аналогичных комплексов никеля и платины, не проявляют свойств жидких кристаллов для всего ряда гомологов. Авторы считают причиной такого различия димеризацию комплексов палладия за счет взаимодействия металл–металл, которое превалирует над дисперсионными силами.

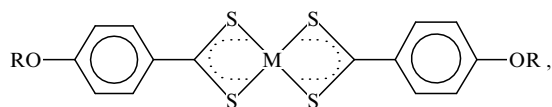
Комплексы с двумя фенильными заместителями в каждом дитиолоновом лиганде, сходные по строению с дифенилзамещенными β -дикетонатами, также проявляют дискотический мезоморфизм, причем тип мезофаз различен для комплексов с моно- и дизамещенными фенильными радикалами. Для монозамещенных фенильных производных



с четырьмя заместителями $R^1 = n-C_nH_{2n+1}$ ($n = 8 \div 12$), $R^2 = H$ и $R^1 = n-C_nH_{2n+1}O$ ($n = 7 \div 12$), $R^2 = H$ установлено^{79, 80} образование только слоистых дискотических фаз. Для соединений этого типа были продолжены поиски колончатых фаз, так как эти соединения могли бы обладать интересными электрохимическими свойствами. Обнаружено,⁸¹ что введение двух алкильных заместителей $R^1 = R^2 = n-C_nH_{2n+1}$ ($n = 6, 8$) вообще не приводит к образованию мезофазы, в то время как соединение с алкоксильными заместителями $R^1 = R^2 = n-C_{10}H_{21}O$ образует гексагональную фазу D_{hd} с неупорядоченными колонками (параметр гексагональной решетки $32.7 \text{ \AA}$, расстояние между подвижными алкильными цепями $4.4 \text{ \AA}$). Впоследствии был систематически изучен весь ряд комплексов с $R^1 = R^2 = n-C_nH_{2n+1}O$ ($n = 1 \div 12$).⁸² Оказалось, что все комплексы с $n \geq 5$ образуют энантиотропные дискотические фазы D_{hd} , в то время как первые члены ряда ($n = 2 \div 4$) – монотропные дискотические фазы. Потенциал полувольты восстановления этих комплексов не зависит от длины заместителей и имеет значения близкие к $-0.05 \div -0.06 \text{ В}$. Это немного меньше величины для незамещенного комплекса, что указывает на независимость электрохимических свойств от мезогенности образцов.

4. Дитиокарбоксилатные металлокомплексы

По аналогии с карбоксилатами металлов, для тиокарбоксилатов естественно ожидать проявления мезогенной активности. Их синтез и исследования методами ДСК и рентгенографии,⁸³ действительно подтвердили такие предположения. Исследованы мезогенные свойства комплексов $M(C_nH_{2n+1}OC_6H_4CS_2)_2$,



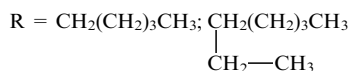
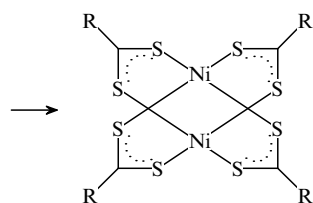
где $M = Zn, Ni, Pd$, $n = 4 \div 10$.

В работе⁷ упоминается также аналогичный комплекс ртути, описанный авторами работы.⁸³ Замена металла в комплексе приводит к проявлению различных типов мезофаз. Например, при $n = 8$ комплекс цинка образует только нематические фазы, в то время как комплексы палладия и никеля кроме нематических образуют несколько смектических фаз. Возможно, это связано с разным типом координации металла в этих комплексах. Так, для цинка обычно характерна тетраэдрическая координация, хотя для комплекса с $n = 4$ в кристалле были найдены димеры, в которых присутствует восьмичленный цикл $Zn-S-C-S-Zn-S-C-S$. В кристалле плоского комплекса палладия атомы металла имеют дополнительную координацию за счет взаимодействия с атомами серы соседних молекул (внутримолекулярные расстояния $Pd-S$ составляют $2.29-2.35 \text{ \AA}$, межмолекулярные $Pd...S$ равны $3.38 \text{ \AA}$). Сходная упаковка найдена и в комплексе ртути: расстояния $Hg-S$ внутри комплекса существенно неравны и составляют 2.41 и $2.96 \text{ \AA}$, а межмолекулярные контакты $Hg...S - 3.36 \text{ \AA}$.

В работе⁸⁴ указано, что комплексы палладия и никеля обладают существенным дихроизмом: коэффициент экстинкции при прохождении света вдоль молекулярных осей значительно выше, чем при прохождении в перпендикулярном направлении. Это свойство может быть использовано для создания дисплеев типа «гость-хозяин». Например, никелевый комплекс может служить в ячейке гостем, а хозяином – органическое жидкокристаллическое соединение. Если в отсутствие электрического поля молекулы ориентированы перпендикулярно направлению света, а в присутствии – параллельно, то в первом случае ячейка будет иметь пурпурный цвет, а во втором – прозрачна.

Изучены⁸⁴ алкоксидитиобензоатные комплексы золота(III) $\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CS}_2\text{AuCl}_2$, образующие при нагревании фазы SmA.

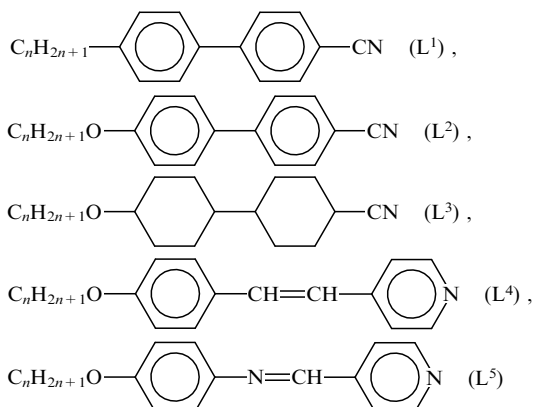
Кроме бис-комплексов тиокарбоксилатов в работах^{84,85} были описаны синтез и свойства тетракис-дитиокарбоксилатных комплексов Ni(II). Получены два ряда тетракис-комплексов с линейными и разветвленными алкильными заместителями.



Данные ДСК и рентгеноструктурных исследований показывают, что комплексы с линейными цепями образуют монокристаллические ламеллярные (слоистые) дискотические фазы типа D_1 , в то время как для комплексов с разветвленной алкильной цепью характерно наличие энантиотропной дискотической фазы с гексагональным колончатым упорядочением типа D_{hd} . При нагревании данного вещества или при его растворении в хлороформе тетракис-комплексы переходят в бис-комплексы.

5. Мезогенные металлокомплексы с монодентатными азотсодержащими лигандами

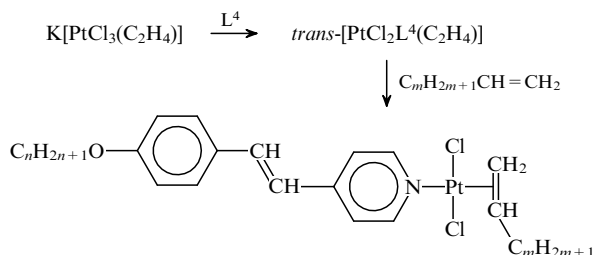
Широко известные органические мезогены, имеющие атом азота, способный к образованию координационной связи, могут выступать в роли монодентатных лигандов. Такие мезогены



Такие мезогены образуют металлокомплексы в реакциях с галогенидами или карбонилами металлов платиновой группы. В комплексах могут содержаться один или два мезогенных лиганда. Их свойства хорошо изучены. Например, в работах^{7,86} сопоставлены мезогенные свойства свободных лигандов и комплексов с разными металлами.

Большинство комплексов типа ML_2Cl_2 , $\text{M} = \text{Pt, Pd}$ с $n < 9$ проявляют только нематический мезоморфизм. При удлинении цепи обнаруживаются также и смектические фазы SmA и/или SmC.

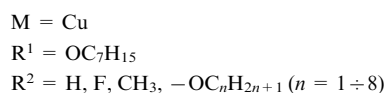
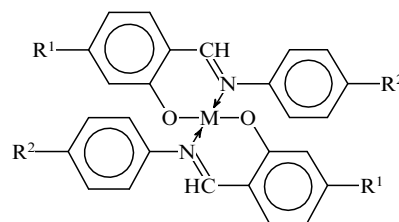
К значительному понижению температуры появления мезофазы приводит введение в комплекс двух разных лигандов, например, π -олефинового и моностильбазольного. Такие комплексы были синтезированы по следующей схеме:⁷



Наличие лигандов указанных типов позволяет отнести эти комплексы как к координационным, так и к металлоорганическим соединениям. Мезогенные свойства комплексов зависят от суммарной длины алкильных цепей двух лигандов. При $m+n < 8$ такие комплексы немезогенны, а с увеличением длины цепей образуют фазу SmA, причем при $m+n = 8 \div 11$ они монокристаллические, а при $m+n > 11 \div 13$ – энантиотропные.

6. Салицилидениминатные комплексы металлов

В последние годы интенсивно исследуются жидкокристаллические свойства комплексов меди с основаниями Шиффа. Впервые синтез таких соединений описан в работе.⁸⁷ Авторы получали основания Шиффа в результате взаимодействия 4-*n*-гептилокси-2-оксипензальдегида с замещенными анилинами, а затем при обработке полученных оснований ацетатом меди в этаноле были выделены соответствующие комплексы.



С целью выяснения влияния природы атома металла на мезоморфные свойства синтезированы⁸⁸ аналогичные соединения с $\text{M} = \text{Zn, Co, Ni, Pd}$, а также с VO ($\text{R}_1 = n\text{-OC}_7\text{H}_{15}$; $\text{R}_2 = n\text{-OC}_8\text{H}_{17}$). Эти соединения получены при кипячении в этаноле ацетата соответствующего металла (для комплекса палладия применялся тетрахлорпалладат калия) с 4-гептилоксисалициловым альдегидом с последующим добавлением к реакционной смеси 4-октилоксианилина.

Исследования методами поляризационной политермической микроскопии и ДСК показали, что полученные вещества (табл. 2) по характеру фазовых переходов можно разделить на две группы. К первой относятся комплексы меди, палладия, ванадила, обладающие свойствами жидких кристаллов,

Таблица 2. Тип координации атомов металлов и температуры (°C) фазовых переходов в комплексах с основаниями Шиффа

N	M	R ¹	R ²	N	SmC	SmA	Изотропная жидкость	Координация металла	Ссылки
1	Cu	OC ₇ H ₁₅	OCH ₃			132.9	140.0	Плоская, ^d тетраэдрическая	8
2	Cu	OC ₇ H ₁₅	OC ₅ H ₁₁		148.0	151.0	168.0	"	89
3	Cu	OC ₇ H ₁₅	OC ₆ H ₁₃		149.0	152.0	168.0	"	90
4	Co	OC ₇ H ₁₅	OCH ₃				137.0	Тетраэдрическая	91
5	Co	OC ₃ H ₇	OC ₇ H ₁₅				122.0	Октаэдрическая	91
6 ^a	Pd	OC ₇ H ₁₅	OCH ₃			203.0	226.0	Плоская	92
7	Pd	OC ₇ H ₁₅	OC ₆ H ₁₃		158.3	171.0	180.0	"	93
8 ^b	Ni	OC ₇ H ₁₅	OCH ₃				138.0	"	94
							155.0		
9	Cu	OC ₇ H ₁₅	F			130.1	150.5	Квадратно-пирамидальная	95
10	Cu	OC ₇ H ₁₅	CH ₃				150.1	"	96
11	Cu	OC ₇ H ₁₅	CN	(190) ^c			202.0	Квадратно-бипирамидальная	97
12	Cu	OC ₇ H ₁₅	NO ₂				220.0	"	98
13	Cu	H	COOPhC ₉ H ₁₉	196.0			201.0	Плоская	99

^a Наблюдается фазовый переход в кристалле при 129°C.^b Две точки плавления (см. текст).^c Температура возникновения монотропной фазы N.^d Две независимые молекулы.

проявляющие смектический или нематический мезоморфизм. Во вторую группу входят комплексы кобальта, цинка, никеля, которые в большинстве случаев не образуют мезофаз.

Для установления взаимосвязи между структурой и жидкокристаллическими свойствами монокристаллы указанного ряда металлокомплексов изучены методами рентгеноструктурного анализа, ЭПР и электронной спектроскопии, а также малоуглового рентгеновского рассеяния в мезофазе. На основании структурных данных проведены конформационные расчеты и расчеты энергии межмолекулярного взаимодействия (ЭММВ) в кристалле.

При рассмотрении упомянутых выше комплексов основное внимание мы уделили геометрии металлохелатного узла, поскольку способность рассматриваемых металлокомплексов проявлять мезоморфизм во многом определяется координацией атома металла. В зависимости от типа координации металла молекулы могут принимать форму с различной степенью анизотрии, которая играет решающую роль в образовании мезофазы. Более того, как будет показано ниже, жидкокристаллические свойства существенным образом зависят от возможности дополнительной межмолекулярной координации атома металла.

Наиболее важными с точки зрения понимания причин, обуславливающих формирование мезофазы, оказались соединения I и II.^{8,89} Как видно из табл. 2, кристаллические

структуры комплексов I и II построены из двух систем симметрически независимых молекул с различной координацией атомов меди. В первом соединении обе молекулы находятся⁸ в частных положениях в центре симметрии и на оси второго порядка (рис. 9). Центросимметричные молекулы имеют транс-плоскоквадратную координацию атома меди, а молекулы на оси второго порядка – искаженную тетраэдрическую, характеризующуюся двугранным углом 60° (угол скручивания) между координационными плоскостями меди, азота и кислорода двух лигандов. В структуре второго комплекса⁸⁹ одна из независимых молекул также находится в центре симметрии, что предопределяет транс-плоскоквадратную координацию металла, а другая – в общем положении с приближенной кристаллографической симметрией C₂ и углом скручивания 31°. Аналогичное расположение двух независимых молекул найдено⁹⁰ для кристалла III, изоструктурного II. Различная координация атомов меди в кристаллах I–III, приводит к различным длинам связей Cu–O и Cu–N. При тетраэдрической координации эти связи оказываются короче, что характерно для комплексов рассматриваемого типа.¹⁰⁰

Сопоставление⁸ конформации лигандов соединения I с конформацией сходных некоординированных нематогенных молекул *n*-этокси-¹⁰¹ и *n*-(*n*-пропокси)салицилден-*n*-(*n*-бутил)анилина¹⁰² (соответственно ЭСБА и ПСБА) показало, что при образовании комплексов не происходит существенных

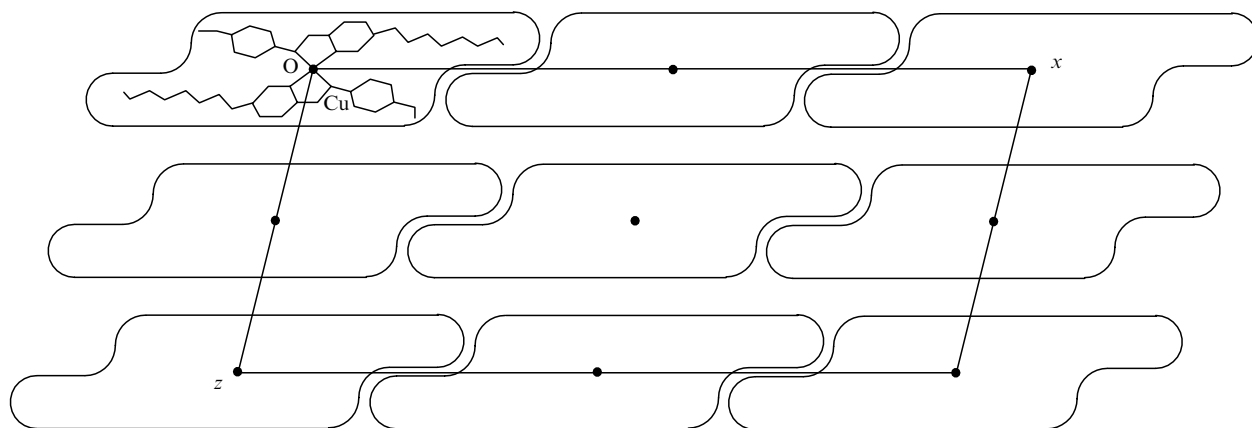
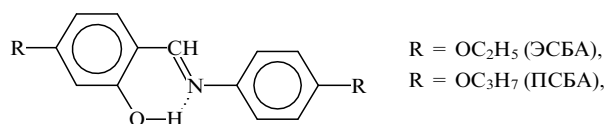


Рис. 9. Расположение молекул в структуре кристалла I, находящихся в центрах симметрии. Отдельные молекулы, укладываются по типу выступ – впадина. Аналогичный характер упаковки наблюдается и для молекул, находящихся на осях второго порядка⁸



изменений конформации лигандов. В частности, как в комплексах, так и в некоординированных молекулах арильные циклы при атоме азота существенно развернуты относительно хелатного узла, а бензольные кольца, сочлененные с ним, фактически копланарны плоскости этого узла (в ЭСБА и ПСБА 6-членный хелатный цикл, замыкаемый Н-связью, полностью плоский, а в металлокомплексах плоский фрагмент хелатного узла образован пятью неметаллическими атомами). В обоих случаях существенные развороты арильных циклов объясняются внутримолекулярными стерическими взаимодействиями.

Анализ конфигурации плоских молекулярных комплексов показал,⁹⁵ что подобные молекулы не способны формировать дискотические мезофазы, как это первоначально предполагалось в работе.⁸⁷ Дискотическая мезофаза не образуется из-за отсутствия характерной для нее общей плоской анизотрии.² Это связано с разворотом арильных циклов,⁹⁰ со ступенчатой формой координационного узла в случае молекул с транс-плоскоквадратной координацией атома металла.⁹⁵

В работе⁹⁵ впервые подчеркивается, что для проявления мезоморфизма плоскоквадратная координация является предпочтительней по сравнению с тетраэдрической. Молекулы с транс-плоскоквадратной координацией металла характеризуются максимально вытянутой формой в силу параллельности длинных осей лигандов (угол скручивания 0°). В то же время тетраэдрическая координация приводит к взаимному развороту лигандов, в результате чего происходит уменьшение анизотрии молекул. Так, угол между длинными осями лигандов в тетраэдрических[†] молекулах соединения I составляет⁸ ~20°, но наиболее ярко уменьшение анизотрии проявилось в тетраэдрическом комплексе кобальта⁹¹ (см. табл. 2, соединение IV), в котором аналогичный угол разворота составляет ~100° (рис.10). Отсутствие анизотрии молекул обнаружено также и для октаэдрического комплекса кобальта⁹¹ (см. табл.2, соединение V, рис. 11).

Таким образом, именно тетраэдрическая и октаэдрическая координация атомов кобальта в IV, V делают невозможным формирование мезофазы в этих соединениях. Теми же причинами объясняется, по-видимому, отсутствие мезоморфизма комплексов цинка с аналогичными лигандами, что и у комплекса IV, поскольку эти соединения изоструктурны.⁹¹ Дополнительным подтверждением сходства строения комплексов цинка и IV служит приведенное в работе¹⁰³ описание структуры комплекса цинка с шиффовым основанием (R¹ = H; R² = CH₃), в котором атом металла имеет тетраэдрическую координацию.

Наличие в комплексах I–III двух типов координации атомов меди свидетельствует о конформационной нежесткости координационного узла металла. Поэтому в смектической фазе могут присутствовать как плоские, так и тетраэдрические молекулы.⁸ Это предположение подтвердилось результатами исследований методом ЭПР. Авторами работы¹⁰⁴ изучен монокристалл I, спектр ЭПР которого, несмотря на присутствие разных типов комплексов, состоит из одной линии лоренцевой формы при всех ориентациях кристалла. Значения g-факторов и их направления ($g_1 = 2.2080$; $\mathbf{n}_1 = (0,1,0)$; $g_2 = 2.0985$; $\mathbf{n}_2 = (0.866,0,0.5)$; $g_3 = 2.0590$; $\mathbf{n}_3 = [\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2]$) не соответствуют магнитным параметрам

[†] Здесь и далее в тексте под терминами тетраэдрические и плоские молекулы подразумеваются молекулы с соответствующей координацией атома металла.

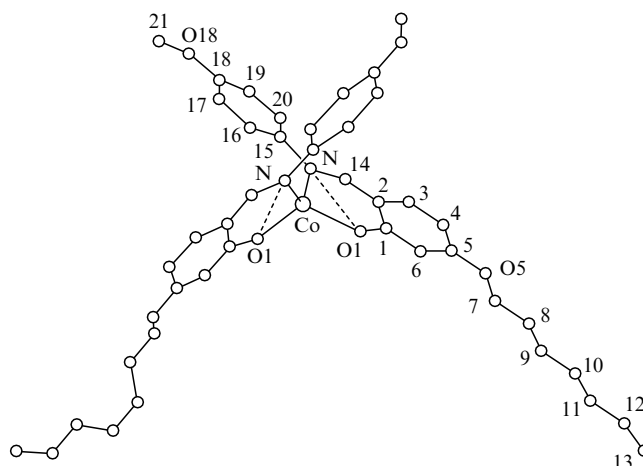


Рис. 10. Молекулярная структура тетраэдрического комплекса кобальта⁹¹

рам отдельных комплексов, а являются результатом частичного усреднения за счет спинового обмена молекулярных g-факторов. Знание строения кристаллической структуры комплекса I позволило восстановить молекулярные магнитные параметры каждого из двух типов комплексов: $g_{\perp}^{\parallel} \approx 2.049$; $g_{\parallel}^{\parallel} \approx 2.190$ ($g_{\perp}^{\perp} \approx 2.096$) – для плоских и $g_{\perp}^{\perp} \approx 2.068$; $g_{\parallel}^{\perp} \approx 2.298$ ($g_{\perp}^{\perp} \approx 2.144$) – для тетраэдрических молекул ($g_{\perp}^{\perp}$ увеличены по сравнению с $g_{\perp}^{\parallel}$, что характерно для искаженных комплексов меди). Эти восстановленные значения g-факторов в дальнейшем позволили интерпретировать спектры ЭПР исследованных комплексов в различных фазовых состояниях. В частности, для соединений I–III, а также других гомологов этого ряда установлено,¹⁰⁵ что изотропный расплав состоит фактически из плоских комплексов, дающих в спектре ЭПР лишь одну линию. В спектре мезофазы (рис. 12) присутствуют две независимые линии с g-факторами, близкими к значениям, восстановленным для плоских и тетраэдрических молекул в монокристалле I. Предполагается, что собственно вязкую мезофазу образуют именно плоские комплексы, а тетраэдрические присутствуют в ней в виде изотропных маловязких «примесных» капель,¹⁰⁵ т.е. эти молекулы пространственно разделены.

Конформационные изменения хелатного узла (транс-плоскоквадратная → тетраэдрическая координация), возникающие у части молекул в ходе фазового перехода жидкость → смектическая мезофаза, предполагают энергетическую выгодность плоских молекул по сравнению с тетраэдрическими. Соответствующие расчеты⁸⁹ на основе реальных молекулярных структур соединения I свидетельствуют, что, действительно конформационная энергия плоских молекул на ~5 ккал/моль меньше тетраэдрических.

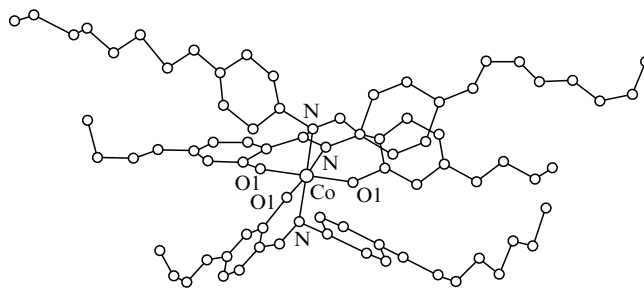


Рис. 11. Молекулярная структура октаэдрического комплекса кобальта⁹¹

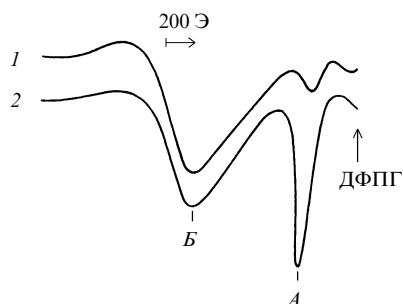


Рис. 12. Спектр ЭПР мезофазы комплекса меди⁸⁸ ($R_1 = \text{OC}_7\text{H}_{15}$; $R_2 = \text{OC}_8\text{H}_{17}$)

Внешнее магнитное поле: 1 – параллельно директору; 2 – перпендикулярно директору. А – перпендикулярная компонента спектра плоских молекул, $g = 2.047$; Б – изотропный спектр тетраэдрически искаженных комплексов, $g = 2.113$. ДФПГ – дифенилпикрилгидразил

На наш взгляд, не вызывает сомнения факт, что для медных металлокомплексов в смектической мезофазе реализуются два типа координации атомов металла, т.е. в мезофазе присутствуют как плоские, так и тетраэдрические молекулы. Однако конкретное строение такой мезофазы требует дальнейшего уточнения, поскольку не является бесспорным утверждение¹⁰⁵ о пространственном разделении плоских и тетраэдрических комплексов. Такое разделение фактически означает расслоение мезофазы за счет конформационных превращений, обусловленных различной координацией атомов меди. Однако следует иметь в виду, что тетраэдрические комплексы, хотя и в меньшей степени чем плоские, все-таки достаточно анизотропны, поскольку разворот лигандов ($\sim 20^\circ$ в I и $\sim 10^\circ$ в I и III) не столь велик, как в классическом тетраэдрическом комплексе IV ($\sim 100^\circ$). В связи с этим представляется сомнительным, чтобы плоские молекулы вытесняли из своей матрицы тетраэдрические, в результате чего последние группируются в немезогенные «примесные» капли.

Информация о кристаллической упаковке мезогенов является очень полезной, так как в кристалле-мезогене обычно заложены некоторые особенности расположения молекул, т.е. определенные типы молекулярных ассоциатов, которые в той или иной степени сохраняются в жидкокристаллическом состоянии. Впервые на это указали Бернал и Кроуфут¹⁰⁶ еще в 1933 г. Необходимо отметить, что анализ молекулярной упаковки осуществляется не только с использованием геометрических критериев (наличие или отсутствие слоевых мотивов, параллельное расположение молекул), но и энергетических,¹⁰⁷ когда анализируются величины энергии парных межмолекулярных взаимодействий. При этом используют такое понятие, как структурный подкласс, описывающий относительную ориентацию и симметрию наиболее прочно связанных невалентными взаимодействиями молекулярных ассоциатов. Поиск таких ассоциатов основан на расчете энергии межмолекулярного взаимодействия методом атом-атомных потенциалов. Указанная методика для ЖК впервые применена в работе.¹⁰⁸ Достоинство этого метода, как и конформационных расчетов, также базирующихся на атом-атомном приближении, состоит в том, что они оперируют структурами конкретных молекул, а не их аппроксимацией в виде бесструктурных образований (стержней, дисков и т.п.).

Для кристаллических комплексов I–III характерно слоистое расположение молекул (см. рис. 9). Для I это подтверждено расчетом ЭММВ, согласно которому внутрислоевая энергия превышает межслоевую в ~ 3.5 раза.⁸ Отметим, что кристаллы I–III являются уникальными объектами как по строению (состоят из разных конформеров), так и по магнитным свойствам, поскольку магнитное взаимодействие между

молекулами в пределах слоя намного сильнее, чем между слоями, т.е. упомянутые объекты представляют собой двумерные магнитные системы (см., например,¹⁰⁴). Это связано с тем, что в слое ближайшее расстояние между атомами меди составляет 6.5 и 5.5 Å, а между слоями 21.8 и 24.7 Å соответственно для I и II (в кристалле III эти расстояния близки к таковым в II). На основании указанных выше данных в работах^{8,89,90} делается вывод, что именно явно выраженный слоистый характер упаковки молекул в I–III предопределяет смектический мезоморфизм данных соединений.

Малоугловые рентгеновские исследования показали, что толщины слоев SmA в I и II $d_I = 23.6$, $d_{II} = 26.0$ Å совпадают с длиной лигандов соответствующих комплексов. Сопоставление этих величин с общей длиной молекул (30 (I) и 26 Å (II)) позволило предложить¹⁰⁹ следующие модели строения этих фаз. В случае соединения II, а также изоструктурного гомолога III ($d_{III} = 26.1$),⁹⁰ в котором длина молекулярных комплексов приблизительно равна длине их лигандов, строение фазы SmA является обычным в том смысле, что толщина слоев задается общей длиной металлокомплексов. Это связано с тем, что в указанных комплексах, имеющих трансoidную форму, геометрические параметры заместителей R_1 и R_2 (см. табл. 2) приблизительно одинаковы. В то же время из-за разной природы R_1 и R_2 общая длина трансoidного комплекса I превышает размеры его лигандов в ~ 1.3 раза. Поэтому наиболее достоверной моделью слоевого строения мезофазы I авторы работы¹⁰⁹ считают модель, базирующуюся на кристаллической упаковке по типу выступ – впадина. На рис. 9 изображена схема упаковки молекул в мезофазе, из которой видно взаимное проникновение молекул из одного слоя в другой. Отметим, что ближайшие межслоевые расстояния в кристаллах I ($a/2 = 21.8$ Å) и II ($c = 24.7$ Å) близки к толщине слоев в мезофазах (23.6 и 26.0 Å). Аналогичная картина наблюдается в смектической мезофазе гомологов с $R_1 = \text{OC}_7\text{H}_{15}$, $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ и $R_2 = \text{C}_4\text{H}_9$. Малоугловые рентгеновские исследования¹¹⁰ свидетельствуют о взаимном межслоевом проникновении расплавленных алкильных «хвостов» и возможном образовании пар атомов меди внутри слоев.

С целью подтверждения важности *транс*-плоскоквадратной координации атома металла для реализации жидкокристаллических свойств в комплексах с основаниями Шиффа в работе⁹² были проведены структурные и спектральные исследования комплекса палладия (см. табл. 2, соединение VI). Интересно сравнить координацию атомов металла и мезоморфные свойства комплексов палладия и меди.

Замена меди в соединении I на палладий не приводит к существенному изменению структуры плоских молекул.⁹² Однако, в отличие от кристаллов I–III, в которых присутствуют как плоские, так и тетраэдрические молекулы, кристаллическая структура VI построена только из плоских молекулярных комплексов, располагающихся в центрах симметрии. При этом *транс*-плоскоквадратная координация атома палладия остается неизменной во всех фазовых состояниях. Об этом свидетельствует присутствие полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 402$ нм в электронных спектрах обеих кристаллических модификаций, раствора и застеклованной мезофазы.⁹² В работе¹¹¹ аналогичная полоса поглощения связывается с плоскоквадратной координацией атома палладия в комплексах с основаниями Шиффа.

Слоистое расположение молекул в комплексе VI (рис. 13) подтверждено расчетами ЭММВ.⁹² Отмечается, что присутствие в VI только плоских молекул приводит к изменению межмолекулярного взаимодействия по сравнению с I. Считается, что плоские молекулы, располагаясь друг над другом, взаимодействуют сильнее чем только тетраэдрические или плоские и тетраэдрические молекулы. Это обусловлено большим числом ван-дер-ваальсовых контактов между плоскими молекулами, что увеличивает ЭММВ. В подтвержде-

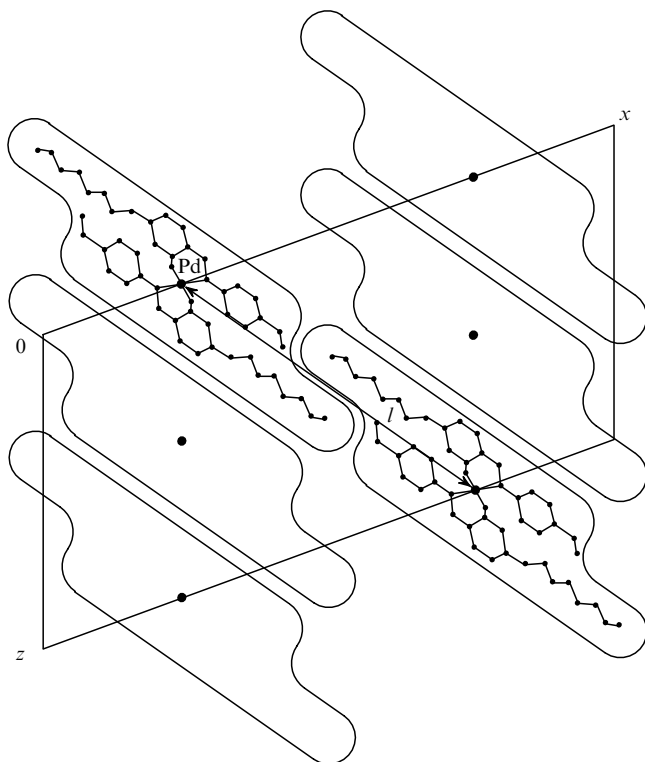


Рис. 13. Упаковка молекул в комплексе палладия. Показана общая форма молекул, укладываемых по принципу выступ – впадина; l – расстояние между молекулами в соседних слоях вдоль направления длинных осей

дение этого можно привести энергии максимальных парных взаимодействий молекул в слоях VI (–13.5) и I (–11.0 ккал/моль), при этом слои в VI энергетически выделяются более четко ($U_{\text{сл}}/U_{\text{межсл}} \approx 5$ для VI и ≈ 3.5 для I), что, естественно, предопределяет формирование слоистой мезофазы. Согласно,⁹² указанные факторы заметно влияют на интервал существования смектической мезофазы и ее термостабильность, которые для VI значительно больше, чем для I (см. табл. 2).

Несмотря на наклон длинных осей молекул VI к границе слоя, слоистые упаковки в кристаллах I и VI подобны: в обоих случаях молекулы укладываются по типу выступ – впадина. Очевидно, что при формировании фазы SmA наклон молекул VI меняется, но характерные признаки плотной упаковки сохраняются. Об этом свидетельствуют равные значения толщин смектических слоев: $d_{\text{VI}} = 23.7$, $d_{\text{I}} = 23.6$ Å. Таким образом, в обоих случаях периодичность смектических слоев определяется не общей длиной комплексов, а размерами их лигандов, что в кристалле VI соответствует расстоянию 22.64 Å (см. рис. 13).

транс-Плоскоквадратная координация атома металла обнаружена также в палладиевом комплексе VII, имеющем такие же заместители, как III (см. табл. 2). Однако, в отличие от кристалла III, в VII присутствуют только плоские молекулы, образующие слои, и, очевидно, как и в случае комплексов I и VI, такая координация приводит к более высоким температурам фазовых переходов в VII по сравнению с III.

Неожиданным оказалось отсутствие⁹⁴ мезоморфизма в никелевом комплексе VIII, который имеет те же структурные характеристики, что и палладиевый комплекс VI, поскольку эти соединения изоструктурны. Установлено, что кристаллы VIII плавятся при двух температурах 138 и 155°C, однако они не образуют мезофазу, о чем свидетельствует отсутствие текстур, характерных для ЖК при наблюдении в поляризационном микроскопе. Отмечается,⁹⁴ что после первого пла-

вления (138°C) образуется темно-зеленая изотропная аморфная масса, внешний вид которой мало изменяется при втором фазовом переходе (155°C). Примечательно, что при повторном нагреве (через сутки) охлажденного расплава VIII фазовый переход наступает при 348°C и сопровождается разложением образца.

Причину такого поведения авторы работы⁹⁴ усматривают в изменении координации атома никеля в процессе плавления вещества. Известно, что комплексы никеля с плоской геометрией координационного узла диамагнитны, а с неплоской – парамагнитны.^{112–114} Кристаллы VIII с плоскоквадратной координацией атома никеля действительно диамагнитны, на что указывает отсутствие сигнала ЭПР в порошке данного соединения при –196°C. Однако после нагрева до 140°C и последующего охлаждения расплава до –196°C, в спектре ЭПР появляются две широкие линии с эффективными g -факторами ~ 7 и ~ 3 , свидетельствующие о переходе исследуемого вещества в парамагнитное состояние. Аналогичная ситуация возникает⁹⁴ при нагревании исходного образца VIII до 160°C.

К сожалению, вследствие малых времен спиновой релаксации соединений никеля сигнал ЭПР для них регистрируется только при температурах, близких к температуре жидкого азота. Поэтому наблюдать конфигурационные переходы молекул с изменением координации никеля методом ЭПР в ходе нагревания образца и непосредственно в расплаве не представляется возможным. В связи с этим проведены⁹⁴ исследования электронных спектров диамагнитного комплекса VIII, которые показали, что в растворе хлороформа наблюдаются полосы поглощения с максимумами 354 и 610 нм. В то же время, 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 их формы. Согласно¹¹² эти данные свидетельствуют, что диамагнитный комплекс VIII в растворе сохраняет первоначальную плоскую конфигурацию узла, однако при плавлении и в расплаве он, вероятнее всего, приобретает тетраэдрическую конфигурацию.

На основании приведенных выше фактов в работе⁹⁴ делается вывод, что плоские молекулы исходного образца VIII в ходе плавления принимают тетраэдрическую конфигурацию (возможна и другая неплоская конфигурация – октаэдр), что является неблагоприятным фактором для формирования жидкокристаллического состояния.

В обзоре¹¹⁵ указывается, что в растворах комплексов никеля с шиффовыми основаниями, как правило, существует равновесная смесь изомеров плоского и неплоского строения, причем свободная энергия их взаимного перехода невелика ($\Delta G = 0.15 \div 0.20$ ккал/моль в зависимости от характера заместителей в лигандах). Можно предположить, что в расплаве комплекса VIII равновесие смещено в сторону изомера с неплоским металлохелатным узлом. Наконец, в работе⁹⁴ отмечается, что еще одной возможной причиной отсутствия мезоморфизма в VIII может быть существенное изменение молекулярной структуры, например, полимеризация соединения при плавлении; полимерный образец затем плавится с разложением при высокой температуре (348°C).

Плоскоквадратная координация атомов меди очень часто дополняется до тетрагонально-пирамидальной или октаэдрической за счет дополнительного межмолекулярного взаимодействия. В работах^{95–98} проанализировано влияние такой координации на жидкокристаллические свойства металлокомплексов с основаниями Шиффа. Так, в изоструктурных кристаллах IX и X (см. табл. 2) атомы меди находятся в общем положении и имеют *транс*-плоскоквадратную координацию. Однако, в отличие от молекул I – III, эта координация дополняется до квадратнопирамидальной за счет межмолекулярного взаимодействия Cu...O (атом кислорода принадлежит металлохелатному циклу соседней молекулы

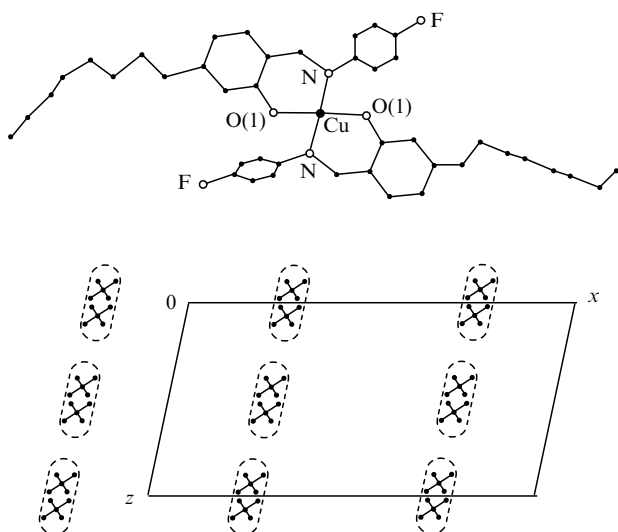


Рис. 14. Структура молекулы комплекса меди IX и упаковка центральных частей комплексов в кристалле.⁹⁵ Пунктиром обозначены центросимметричные димеры

(соответствующие расстояния Cu...O равны 2.60 Å для IX (см.⁹⁵) и 2.62 Å для X (см.⁹⁶)). Такое дополнительное взаимодействие приводит к образованию центросимметричных координационных димеров (рис. 14), в которых расстояние между атомами меди 3.44 (IX) и 3.46 Å (X) значительно меньше, чем в комплексах I–III.

Димеры в кристаллах IX и X формируют слоевую упаковку, при этом ЭММВ в слое превышает межслоевую в 3.5 раза для IX и в 4.4 раза для X. Отметим, что в работах^{8,95} при расчете ЭММВ была предпринята попытка учесть не только дисперсионную составляющую (потенциал «б-ехр») невалентных взаимодействий, но и электростатическую. Однако, сделать это корректно не удалось, поскольку оказалось невозможно точно учесть распределение зарядов на атомах меди, азота и кислорода использованным полумпирическим методом. В то же время было установлено, что дополнительная межмолекулярная координация усиливает взаимодействие молекул в димерах за счет электростатической составляющей.

Найденое соотношение ЭММВ внутри слоев и между ними для комплексов IX и X предполагает проявление ими смектического мезоморфизма. Однако энантиотропная смектическая мезофаза наблюдается только для соединения IX (см. табл. 2). Ранее считалось, что соединение X вообще не проявляет жидкокристаллических свойств (тогда как соответствующий лиганд образует нематическую фазу⁸⁷), но при более тщательном его изучении удалось обнаружить монотропную фазу SmA.⁹⁶ При охлаждении изотропной жидкости эта фаза появляется перед самым началом кристаллизации и существует в очень узком временном и температурном интервале. Согласно⁹⁶ различное мезоморфное поведение изоструктурных соединений IX и X объясняется разной энергией диссоциации координационных димеров. Это подтверждается^{95,96} расчетами ЭММВ: $U_{\text{дим}}(\text{IX}) = -13.9$; $U_{\text{дим}}(\text{X}) = -15.2$ ккал/моль. В работе⁹⁶ отмечается, что само по себе существование димеров не обязательно должно сопровождаться исчезновением жидкокристаллических свойств. Более того, если димерные ассоциаты характеризуются достаточной анизотрией, то мезоморфизм весьма вероятен. Это хорошо видно на примере *n*-*n*-алкоксисбензойных кислот.¹¹⁶ В них за счет водородных связей O...H—O образуются димеры, анизотрия которых существенно превышает анизотрию отдельных молекул. Димеры же, обнаруженные в IX и X, имеют меньшую анизотрию, чем

исходные комплексы мономера. Длина таких координационных димеров фактически остается такой же, как мономера, а поперечные размеры (по крайней мере один из них) увеличиваются приблизительно вдвое. В этом случае решающую роль в образовании мезофазы должна играть энергия диссоциации димеров. Ее величина не должна быть очень большой, чтобы в ходе нагревания кристаллов димеры разрушались еще до образования изотропной жидкости.

Предположение о зависимости жидкокристаллических свойств от наличия или отсутствия координационных димеров подтверждено исследованиями ЭПР. В работе⁹⁶ отмечается, что спектры ЭПР соединений IX и X идентичны, они характеризуются наличием тонкой структуры и запрещенным переходом $\Delta M_S = \pm 2$ (рис. 15). При нагревании порошка соединения IX в момент образования фазы SmA (130.1°C, см. табл. 2) спектр ЭПР видоизменяется: тонкая структура исчезает и появляется спектр, характерный для мономерных комплексов меди (см. рис. 12).¹⁰⁵ Спектры свидетельствуют об отсутствии димеров во всем интервале существования фазы SmA, а также в изотропной фазе при дальнейшем нагревании. Отметим, что мезофаза IX характеризуется толщиной слоя 22.4 Å, близкой к длине отдельного лиганда. Данный факт, как и в случае смектических фаз соединений I и VI, указывает на укладку молекул по типу выступ–впадина, что присуще и самой кристаллической структуре, в которой расстояние между молекулами в соседних слоях равно половине наибольшего периода $a/2 = 19.91$ Å.

При нагревании соединения X происходят такие же изменения спектра ЭПР, как и спектра IX. Однако в этом случае тонкая структура, обусловленная димерной организацией молекул, исчезает в момент плавления вещества в изотропную жидкость (150.1°C), в которой присутствуют только мономерные комплексы.

Таким образом, данные ЭПР показывают, что разрушение димеров в X происходит при более высокой температуре по сравнению с IX, что обуславливает монотропный смектический мезоморфизм соединения X. Другими словами, температурный интервал возможного существования мезофазы в X при нагревании как бы «проскакивается» в силу более высокой энергии диссоциации димеров по сравнению с IX. При этом температуры перехода в изотропную жидкость у обоих соединений фактически совпадают.

Отрицательное влияние дополнительной межмолекулярной координации на формирование мезофазы еще с большей очевидностью проявилось в изоструктурных медных комплексах XI и XII (см. табл. 2), содержащих полярные лиганды. Эти соединения были получены аналогично соединениям, описанным в⁸⁷ при кипячении в абсолютном этаноле эквивалентных количеств лиганда 4-(гептилокси)-N-(4'-цианофенил)- и 4-(гептилокси)-N-(4'-нитрофенил)бензаль-2-гидроксиимина с ацетатом меди соответственно для XI и XII. В кристаллических структурах XI (см.⁹⁷) и XII (см.⁹⁸)

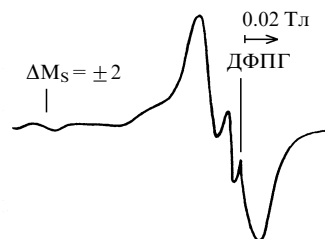


Рис. 15. Спектр ЭПР порошка кристаллического комплекса меди (X) при комнатной температуре⁹⁶ Наличие тонкой структуры и запрещенного перехода $\Delta M_S = \pm 2$ обусловлено присутствием координационных димеров

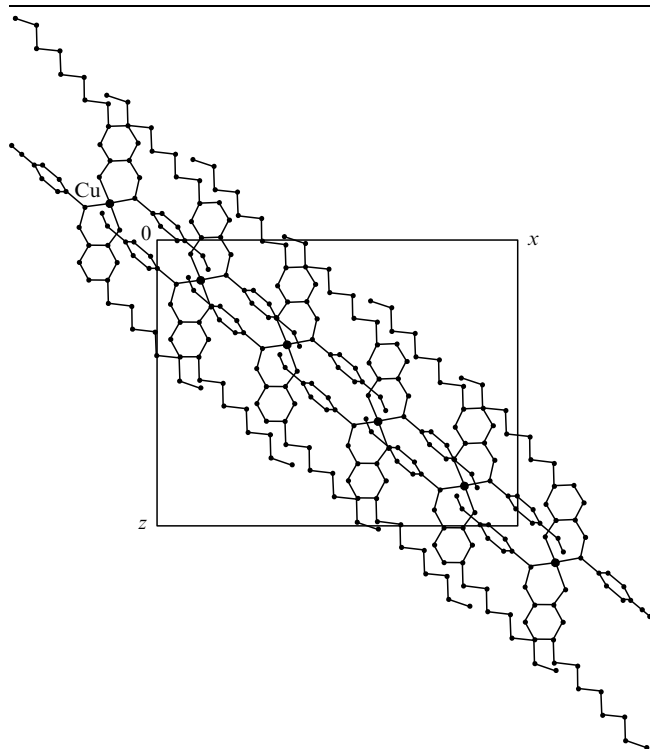


Рис. 16. Упаковка молекул пластинами в кристаллическом комплексе меди XI

Показан только центральный пласт. Толщина пластов определяется поперечными размерами молекул

атомы меди располагаются в общем положении и характеризуются *транс*-плоскоквадратной координацией. При этом, как и в комплексах I–X, бензольные кольца, сочлененные с хелатными циклами, параллельны плоским фрагментам этих циклов, а фенильные заместители при атомах азота существенно развернуты. Вместе с тем, наличие полярных групп CN и NO₂ в лигандах приводит к повышению координации атомов меди до квадратно-бипирамидальной за счет межмолекулярного взаимодействия Cu...N для XI и Cu...O для XII. Такая дополнительная координация способствует образованию в этих кристаллах так называемых бесконечных координационных пластов, толщина которых определяется поперечными размерами молекул (рис. 16). Толщина слоевого ассоциата определяется длиной молекулы, и в этом состоит главное различие пластов и слоев. Наличие пластов подтверждено расчетами ЭММВ (без учета электростатической составляющей), согласно которым энергия взаимодействия молекул в пластах приблизительно в 6 раз больше, чем между ними.⁹⁷ Надо полагать, что дополнительная межмолекулярная координация еще больше усиливает взаимодействия молекул в пластах за счет электростатической составляющей, что, очевидно, определяет высокие температуры изотропизации соединений XI и XII (см. табл. 2).

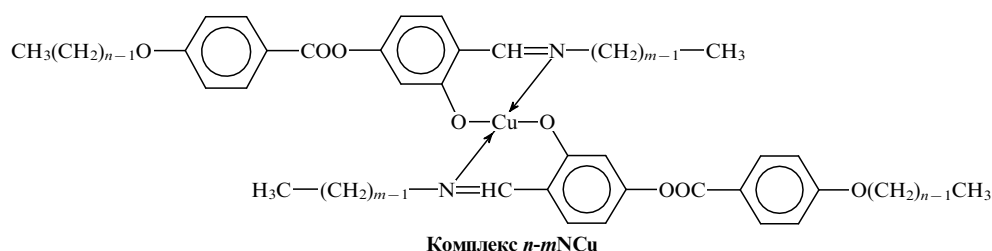
Согласно,^{97,98} образование мезофазы соединениями XI и XII сопровождается разрушением бесконечных координационных пластов и исчезновением дополнительной межмолекулярной координации, что аналогично разрушению димеров в IX и X. Действительно, при нагревании рассматриваемых кристаллов образуется изотропная жидкость, состоящая из отдельных молекул с характерной для плоскоквадратной координации меди анизотрией молекулярных комплексов. В процессе охлаждения изотропного расплава XI, в узкой области температур около 10°C, плоские молекулы формируют нематическую мезофазу, которая исчезает с началом восстановления дополнительной коорди-

нации, т.е. кристаллизации. В случае соединения XII межмолекулярная координация при охлаждении изотропного расплава, очевидно, восстанавливается быстрее, в результате чего сразу наступает кристаллизация образца. Отсутствие жидкокристаллического состояния для соединения XII (в отличие от монотропного мезоморфизма для соединения XI), по мнению авторов статьи,⁹⁸ связано с более сильным дополнительным взаимодействием в последнем случае. Об этом косвенно свидетельствуют межмолекулярные координационные расстояния, которые с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода – 1.29 (см.¹¹⁷) и азота – 1.50 Å (см.¹¹⁸) меньше для комплексов с группой NO₂ (Cu...O – 2.88; 2.91 Å (см.⁹⁸), Cu...N – 3.10; 3.47 Å (см.⁹⁷).

Таким образом, анализ работ^{96–98} свидетельствует об отрицательном влиянии дополнительной межмолекулярной координации в соединениях X–XII на формирование жидкокристаллического состояния, выражающемся либо в наличии только монотропного мезоморфизма, либо в отсутствии каких-либо жидкокристаллических свойств. В пользу данного утверждения свидетельствует факт, что отдельные лиганды указанных комплексов проявляют мезоморфизм.^{87,119}

Из всех рассмотренных здесь комплексов с основаниями Шиффа соединение XIII имеет максимальную молекулярную анизотрию. В кристалле молекулы XIII располагаются⁹⁹ в центрах симметрии и характеризуются *транс*-плоскоквадратной координацией атомов меди. Увеличение длины мезогенных молекул способствует усилению бокового взаимодействия между ними, что обуславливает возникновение смектической мезофазы. Отметим, что металлокомплексы меди в основном склонны проявлять смектический мезоморфизм (см. табл. 2), в то время как молекулы их лигандов образуют нематическую фазу. Объяснение этому явлению дано в работе,⁹⁶ где указывается, что трансидные металлокомплексы в 1.3–1.4 раза длиннее их лигандов. Кроме того, боковое взаимодействие в металлокомплексах увеличивается за счет большего числа бензольных колец в центральной части молекул. Принимая во внимание эти факты, следовало бы ожидать образования смектической фазы соединения XIII, тем более, что его лиганды проявляют эти свойства (смектик А при 43–148°C и нематик при 148–164°C). Однако данное соединение образует только нематическую мезофазу (см. табл. 2), что, согласно,⁹⁹ обусловлено особенностями упаковки молекул, в частности наличием цепочечных ассоциатов. Расчеты ЭММВ показали, что в кристалле в направлении вдоль оси *х* образуются энергетически выделенные цепи молекул, причем энергия наиболее сильного взаимодействия в них составляет – 16.4 ккал/моль. Совокупность таких цепей образует пласты, параллельные кристаллографической плоскости *ху*. Подчеркивается,⁹⁹ что энергетическая предпочтительность образования пластов (взаимодействие молекул в пластах более чем в 8 раз превышает взаимодействие между ними) в основном связана с внутрицепочечным взаимодействием, которое составляет 55% от общей энергии взаимодействия молекул в пластах. Предполагается также,⁹⁹ что это взаимодействие еще больше усиливается за счет электростатической составляющей поскольку координация атомов меди в цепях близка к (4 + 2)-квадратно-бипирамидальной из-за дополнительного межмолекулярного взаимодействия Cu...O (3.94 Å).

По мнению авторов работы,⁹⁹ сильное взаимодействие молекул в цепях ингибирует смектический мезоморфизм подобно тому, как димеры или координационные пласты препятствуют появлению мезофазы в рассмотренных выше комплексах X–XII. Однако такие взаимодействия, по-видимому, недостаточны, чтобы ингибировать и нематическую мезофазу. В процессе нагревания XIII, при образовании нематической фазы цепочечные ассоциаты разрушаются, не нарушая при этом характерного для данной мезофазы



параллельного упорядочения длинных осей молекул. При охлаждении расплава XIII подобные ассоциаты из-за теплового движения восстанавливаются не сразу и интервал температур существования нематической фазы значительно растягивается ($\Delta T = 75^\circ\text{C}$) по сравнению с аналогичной областью при нагревании ($\Delta T = 5^\circ\text{C}$, см. табл. 2). Другими словами, цепочечные ассоциаты в XIII препятствуют появлению смектической мезофазы как при нагревании, так и при охлаждении и, кроме того, существенно сужают интервал температур существования нематической мезофазы в ходе нагревания образца.

В работах ^{97–99} наряду с описанием зависимости жидкокристаллических свойств от дополнительной координации атома металла большое внимание уделяется анализу геометрических характеристик молекулярных ассоциатов. В частности, подчеркивается, ⁹⁷ что образование пластов молекул неблагоприятно для проявления смектического мезоморфизма. Как упоминалось выше, толщина пластов в XI и XIII определяется поперечными размерами молекул, тогда как в классических смектогенных кристаллах толщина слоев соизмерима с их продольными размерами, т.е. длиной молекул. Кроме того, в смектогенных кристаллах энергия межслоевого взаимодействия в основном определяется «торцевыми» взаимодействиями между алкильными цепями молекул соседних слоев (см., например, рис. 9). При нагревании таких кристаллов «плавление» цепей, характеризующихся в кристаллическом состоянии большими тепловыми параметрами, ⁸ начинается при более низких температурах по сравнению с центральными жесткими фрагментами. В результате такого частичного плавления возможно почти свободное скольжение смектических слоев друг относительно друга. Такой характер плавления с первоначальным увеличением подвижности концевых алкильных заместителей доказан методами ЯМР (см. ¹²⁰) и ЭПР с помощью спиновых меток в ароматических и алифатических участках молекул. ¹²¹ В то же время в кристаллах с пластовой структурой скольжение пластов друг относительно друга затруднено, поскольку в межпластовых контактах участвуют не только атомы алкоксильных цепей, но и центральных жестких фрагментов, для которых характерны существенно меньшие значения тепловых колебаний.

Как и в смектических мезофазах соединений I, VI и IX, периодичность нематической фазы в XIII ($l_{\text{XIII}} = 34.0 \text{ \AA}$) определяется длиной лигандов $\sim 37 \text{ \AA}$. Это приводит к упаковке молекул по типу выступ–впадина. Однако в отличие от смектических мезофаз в нематической мезофазе

XIII межмолекулярные торцевые контакты разнообразнее. В частности, в этом случае реализуются контакты между атомами углерода конденсированных бензольных колец, этих же колец с алкоксильными цепями и, наконец, контакты между самими цепями (рис. 17).

В последнее время появилась серия работ, посвященных новым рядам комплексов меди со сходными лигандами. Так, в статьях ^{122, 123} описаны синтез и характеристики фазовых переходов металлокомплексов *n-mNCu* со структурной формулой, приведенной выше. Для соединений с $m = 1$, $n = 6 \div 14$ (*n-1NCu*) синтез осуществлен следующим образом: ¹²²

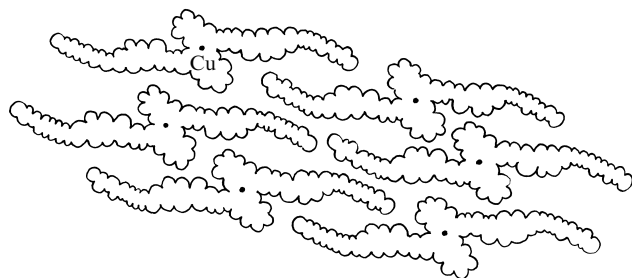
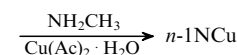
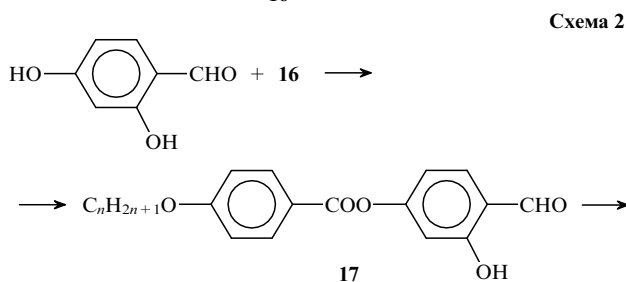
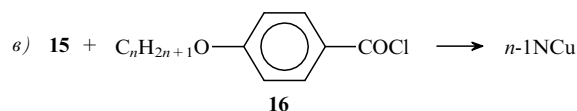
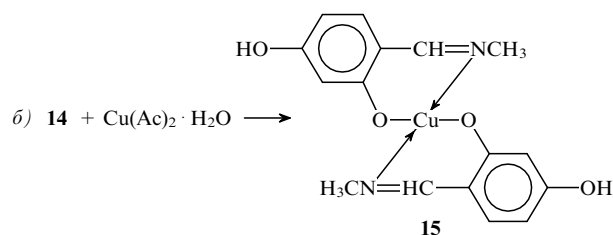
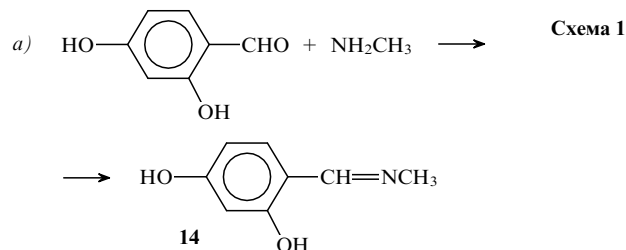
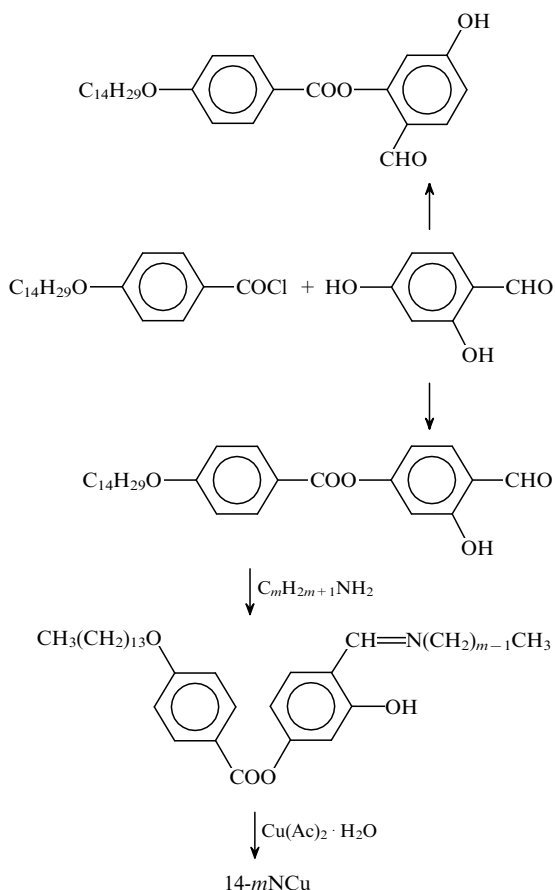


Рис. 17. Модель упаковки молекул в нематической фазе комплекса меди XIII

По схеме 1 получены соединения с $n = 7, 10, 14$, а по схеме 2 – все остальные. Все соединения с $n = 6 \div 14$ можно получить по одной из двух схем, но авторы работы ¹²² приводят две схемы, чтобы показать различные варианты синтеза. Все соединения являются энантиотропными мезогенами, при этом для $n = 6 \div 9$ наблюдается только нематическая фаза, с увеличением n от 10 до 13 появляются как нематическая, так и смектическая фаза, и, наконец, для $n = 14$ существует только

фаза SmC. Отмечается, что в данных гомологах отсутствует четно-нечетный эффект в значениях температур изотропизации, а энтальпии на единицу массы значительно меньше по сравнению с обычными органическими мезогенами, содержащими симметричные алкоксильные цепи соответствующей длины. Интересно, что во всех смектогенных гомологах $n = 10 \div 14$ обнаружены твердокристаллические переходы. Так, для соединений 13-1NCu и 14-1NCu эти переходы подтверждены рентгенографическими исследованиями порошков. При этом подчеркивается, что слоистый характер упаковки кристаллических модификаций – предшественников мезофазы – коррелирует со смектическим мезоморфизмом.

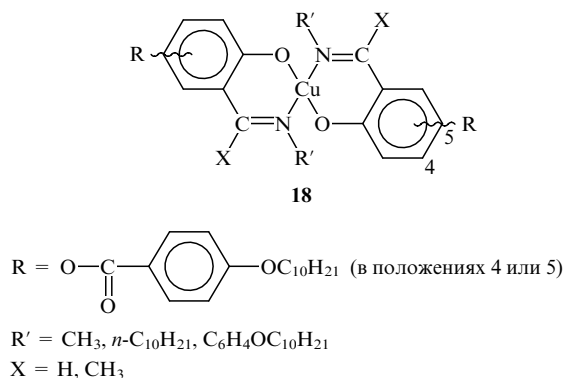
В работе¹²³ представлены данные о жидкокристаллических свойствах в гомологическом ряду медных комплексов, содержащих алкиламиногруппы с $m = 2 \div 15$. Причина, побуждавшая синтезировать эти соединения, связана с выяснением зависимости мезогенных свойств от длины алкиламиногрупп в комплексе 14-1NCu, который сам по себе образует только фазу SmC. Синтез соединений с $m = 2 \div 15$ (14-*m*NCu) проведен по следующей схеме:



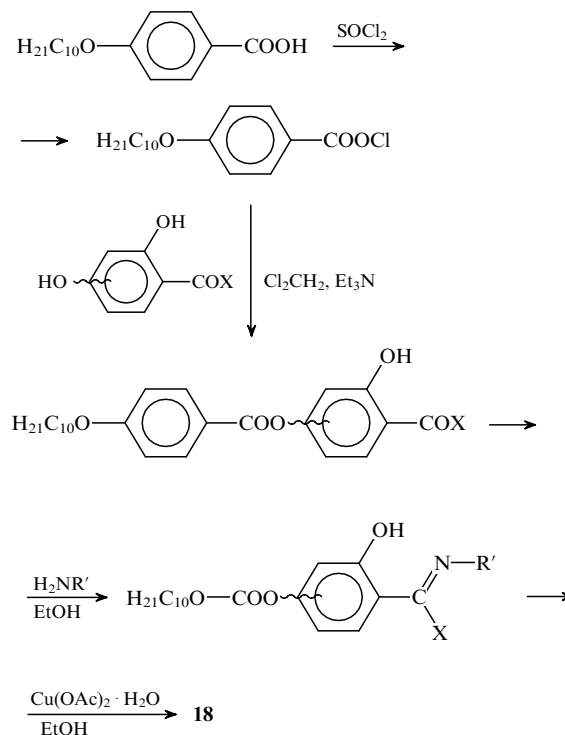
В ряду полученных металлокомплексов 14-*m*NCu только гомолог с $m = 2$ не обладает жидкокристаллическими свойствами. Это объясняется¹²³ ухудшением условий эффективной упаковки молекул вдоль их короткой оси, что вызвано изменениями молекулярной структуры по сравнению со смектогенным гомологом $m = 1$. Очевидно, конформация этильных цепей при атомах азота уменьшает боковое взаимодействие между молекулами. Для гомологов $m = 3 \div 9$ характерно наличие только нематической фазы N, а для $m = 10 \div 15$ мезофаз N и SmC. Малоугловые рентгеновские исследования соединений 14-14NCu и 14-15NCu показали,¹²³ что периодичность их смектических слоев, равная соответственно 35.3 и 36.3 Å, существенно меньше аналогичной периодичности для соединения 14-1NCu (43.3 Å).¹²² Данные результаты свидетельствуют, что несмотря на одинаковый

тип мезофаз (SmC), молекулярная упаковка внутри смектических слоев заметно изменяется. Вероятнее всего, эти изменения связаны с наклоном длинных осей молекул к границе слоя, который меньше для 14-1NCu. Большинство соединений серии 14-*m*NCu имеют твердокристаллические фазовые переходы, не всегда воспроизводимые и зависящие от скорости нагревания и охлаждения образцов. Также отмечается,¹²³ что кристаллы некоторых гомологов, полученные из раствора и расплава, имеют различную структуру и плавятся при разных температурах. Подчеркнем, что твердокристаллический полиморфизм характерен для жидкокристаллических соединений, он, как правило, связан с конформационными изменениями подвижных групп, в частности алифатических цепей. Характерным примером может служить бензоат холестерина, для которого найдены шесть полиморфных модификаций,¹²⁴ а монокристаллы трех из них изучены методом рентгеноструктурного анализа.¹²⁵

Более детальный анализ зависимости жидкокристаллических свойств от особенностей строения молекул проведен в работе¹²⁶ для комплексов вида



Синтез осуществлялся следующим образом:



Для таких комплексов характерен мезоморфизм (табл. 3). Его проявление правомерно связывают с формой молекул, в существенной мере зависящей от расположения заместителей (рис. 18, 19). Как видно из табл. 3, комплексы с $X = \text{H}$ и R в позиции 4 обладают жидкокристаллическими свойствами,

Таблица 3. Характеристики фазовых переходов в комплексах 6

X	Позиция R	R'	Температуры фазовых переходов, °C
H	4	C ₆ H ₄ —OC ₁₀ H ₂₁	K $\xrightarrow{120.6}$ SmI $\xrightarrow{163.6}$ SmC $\xrightarrow{247.9}$ N $\xrightarrow{248.5}$ I
H	5	C ₆ H ₄ —OC ₁₀ H ₂₁	K ₁ $\xrightarrow{59.2}$ K ₂ $\xrightarrow{119.0}$ K ₃ $\xrightarrow{119.2}$ I
H	4	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	K $\xrightarrow{115.7}$ N $\xrightarrow{134.0}$ I
H	5	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	K $\xrightarrow{103.9}$ I
H	4	CH ₃	K $\xrightarrow{173.9}$ SmC $\xrightarrow{178.2}$ N $\xrightarrow{224.0}$ I
H	5	CH ₃	K $\xrightarrow{187.4}$ SmC $\xrightarrow{237.5}$ N $\xrightarrow{265.7}$ I
CH ₃	4	C ₆ H ₄ —OC ₁₀ H ₂₁	K ₁ $\xrightarrow{106.5}$ K ₂ $\xrightarrow{184.3}$ K ₃ $\xrightarrow{201.0}$ K ₄ $\xrightarrow{228.0}$ I
CH ₃	5	C ₆ H ₄ —OC ₁₀ H ₂₁	K $\xrightarrow{190.0}$ I
CH ₃	4	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	K $\xrightarrow{142.3}$ I
CH ₃	5	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	K $\xrightarrow{115.6}$ I

причем для R' = Ф-OC₁₀H₂₁ обнаружены две смектические фазы SmC и SmI, последняя идентифицирована как SmG.^{10, 127} Авторы работы¹²⁶ особо отмечают различные типы мезофаз для N-алкилиминов. Для комплексов с R' = CH₃ существует как мезофаза SmC, так и N, а для R' = *n*-C₁₀H₂₁ только мезофаза N. Причина этого в том, что длинные и конформационно подвижные децильные группы, параллельные основной оси молекул (см. рис. 18), мешают формировать упаковку, адекватную смектической мезофазе. Они экранируют взаимодействие между жесткими ароматическими ядрами молекул. В то же время, сравнительно небольшие размеры метильных групп позволяют увеличить эффективность этого взаимодействия вследствие чего появляется более упорядоченная мезофаза SmC, и термостабильность возрастает на 90°C (см. табл. 3). Отметим, что для образования смектической мезофазы взаимодействие между центральными частями мезогенных молекул должно быть оптимальным. При недостаточной энергетической выраженности слои не сохраняются в процессе плавления. Следствием слишком сильного взаимодействия (наличия координационных димеров, цепей, сеток и т.д.) является

повышение температуры плавления, при этом может пропускаться интервал температур смектической мезофазы, а в ряде случаев отсутствовать мезоморфизм. Нам представляется, что именно по второй причине возникает¹²⁸ только нематическая мезофаза при 223°C в одном из представителей 2,4-гидроксипроизводных рассматриваемых комплексов (X = H, R' = Ф-C₅H₁₁, *n* = 4). Установлено, что атом меди имеет искаженную квадратно-пирамидальную координацию с углом скручивания 22° между двумя координационными плоскостями, образованными атомами меди, кислорода, азота, а также дополнительно взаимодействует (Cu...O 3.04 Å) с эфирной карбонильной группой соседней молекулы.

Общая структура 2,5-гидроксипроизводных комплексов заметно отличается от их 2,4-замещенных. Схематически такие комплексы изображаются в виде длинного стержня с боковыми заместителями R', которые препятствуют параллельному упорядочению молекул в мезофазе (см. рис. 19). Именно поэтому только N-метиламиновый комплекс (R' = CH₃, X = H) образует мезофазу (см. табл. 3). При более длинных заместителях R' такие молекулы уменьшают свою анизотрию подобно тому, как это происходит в случае

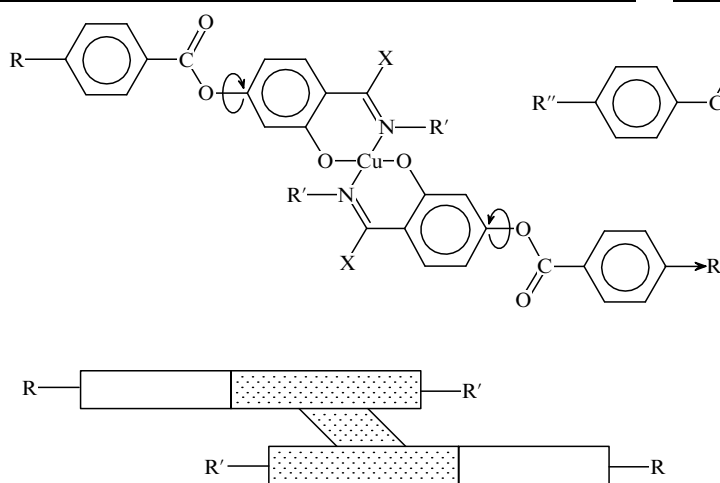


Рис. 18. Структурная формула и представление общей формы молекулы 2,4-замещенного комплекса меди¹²⁶ (R'' = OC₁₀H₂₁)
Заштрихован жесткий центральный фрагмент молекулы

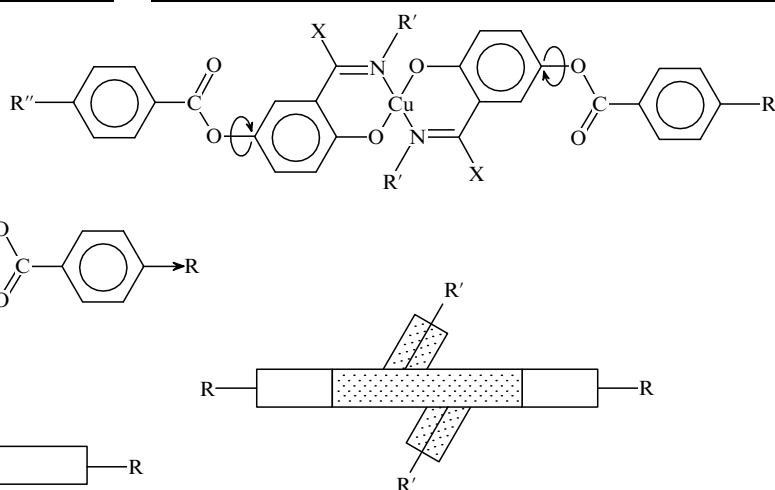
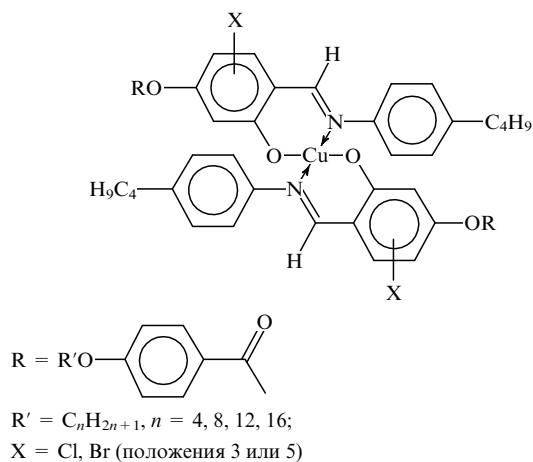


Рис. 19. Структурная формула и представление общей формы молекулы 2,5-замещенного комплекса меди¹²⁶ (R'' = OC₁₀H₂₁)

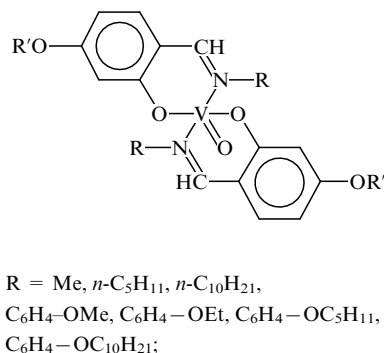
замены в комплексе I (см. выше) атома меди на атом кобальта. Отсутствие жидкокристаллических свойств в комплексах с $X = \text{CH}_3$ обусловлено стерическими эффектами метильных групп, которые приводят к искажению плоско-квадратной координации меди в сторону тетраэдрической.¹²⁶

Мезоморфизм комплексов меди с галогенидными заместителями в положениях 3 и 5

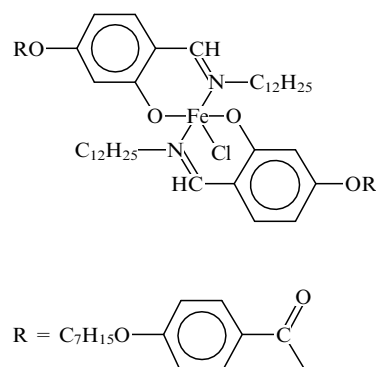


рассмотрен в работе.¹²⁹ Отмечается, что общая анизотропия молекулярных комплексов и температуры переходов в зависимости от положения атома галогена меняются мало.

Комплексы других металлов, VO (см.^{130, 131}) и Fe(III) (см.¹³²) с шиффовыми основаниями, изучены пока менее детально. В частности, описанные в работе¹³¹ комплексы VO ($R = \text{Me}, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ и др.), имеют квадратно-пирамидальную координацию и образуют как нематическую, так и смектическую (SmC) парамагнитные мезофазы.



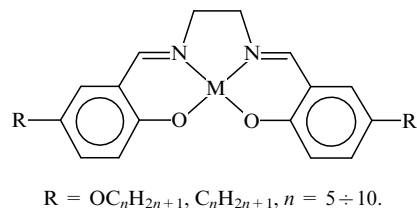
Синтез этих соединений был предпринят с целью получения двуслойной нематической мезофазы, однако эта попытка оказалась неудачной. Тем не менее обнаружено, что эти соединения обладают рядом интересных свойств.



Так, низкая вязкость нематических мезофаз позволяет легко ориентировать молекулы магнитным полем, причем эта ориентация (в присутствии магнитного поля) остается неизменной и в твердокристаллическом состоянии, что свидетельствует о сходстве упаковок молекул в этих состояниях.

Парамагнитный мезогенный комплекс железа(III) 19 ($g_1 = 2.096, g_2 = 4.30$) образует смектическую фазу ($85 - 151^\circ\text{C}$) и, вероятно, характеризуется квадратно-пирамидальной координацией атома металла.¹³²

Другой тип координации атома металла с салицилидени-минатными лигандами реализуется в ди(5-замещенных салицилиден)этилендиамино комплексах никеля(II) и меди(II), описанных в работе.¹³³

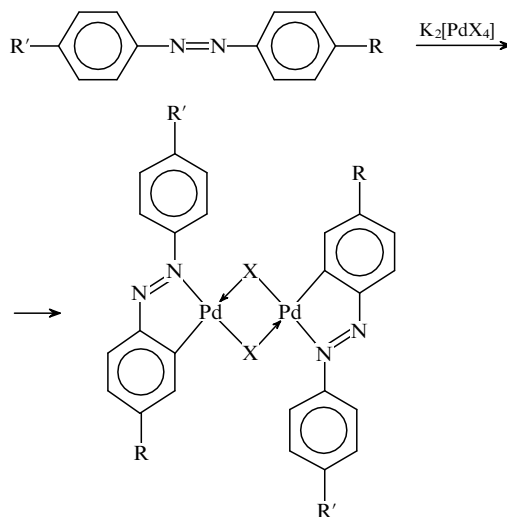


Для этих комплексов характерно образование смектических фаз типа SmA. Удалось провести рентгеноструктурное исследование монокристалла гидрата комплекса никеля(II) с $R = \text{OC}_6\text{H}_{13}$. В кристалле не обнаружено слоевых ассоциатов молекул, характерных для кристаллических предшественников смектических мезофаз. Молекулы в кристалле образуют centrosymmetrichные димеры, которые укладываются в стопки с наложением «елочкой». Однако на основании данных результатов нельзя сделать вывод об отсутствии сходства строения твердо- и жидкокристаллической фаз, так как рентгеноструктурно был изучен гидрат комплекса и присутствие молекул воды могло оказать существенное влияние на его упаковку в кристалле.

7. Мезогенные комплексы палладия

Мезогенные комплексы палладия обычно выделяют в отдельную группу, так как только у них найдены мезогенные соединения, в которых атомы металла входят в циклический фрагмент. Отличительной особенностью является то, что в комплексах атом палладия образует σ -связь $\text{Pd}-\text{C}(sp^2)$ с атомом углерода фенильного кольца, т.е. такие соединения можно отнести к металлоорганическим.

Впервые описание синтеза жидких кристаллов комплексов циклопалладата приведено в работе¹³⁴



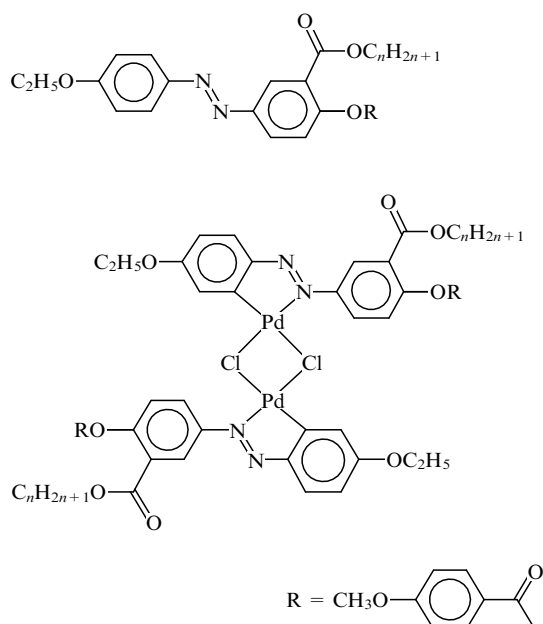
$X = \text{Cl}, R = \text{OEt}$ или $\text{Et}; R' = \text{COOC}_4\text{H}_9, \text{COOC}_5\text{H}_{11}, \text{COOC}_6\text{H}_{13}$ и $\text{COO}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$.

Эти соединения образуют нематическую фазу при достаточно высокой температуре ($\sim 200^\circ\text{C}$), которая увеличивается в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ ($\text{R} = \text{OEt}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{13}$).^{135, 136}

В работе¹³⁷ сравниваются результаты оптических, калориметрических и ИК-спектральных исследований некоторых мезогенных азобензольных соединений и их циклометаллических комплексов палладия с $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 ; $\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=1, 2, 7, 12$. Мезофаза представляет собой смесь 1:1 комплексов, в которых R и R' меняются местами. Проведенные исследования позволили авторам обнаружить оптически двусную нематическую мезофазу в комплексах палладия. Наличие двусной фазы N в этих комплексах зафиксировано обнаружением коноскопической картины, в которой присутствовали расщепленные одноосные кресты.¹³⁷ Этот эффект (расщепление крестов) еще больше усиливался при наложении магнитного поля. Отмечается также, что величины изменения энтальпии и энтропии фазовых переходов $\text{N} \rightarrow \text{I}$ для комплексов заметно меньше, чем для лигандов. Согласно¹³⁸ это связано с молекулярной двусностью. Подчеркивается,¹³⁷ что параметр порядка P_2 для комплексов систематически меньше аналогичной величины для молекул соответствующих лигандов (рис. 20).

Такое изменение P_2 комплексов палладия авторы обсуждают в рамках теории Лакхерста¹³⁹ для двусных молекул и приходят к заключению, что неполное совпадение с этой теорией объясняется либо неточным выражением для псевдопотенциала, либо тем, что двусное упорядочение существует только на локальном уровне и P_2 является лишь одним из компонентов тензора параметра порядка. Подчеркнем, что в описанных комплексах двусность фазы N обусловлена молекулярным строением, поскольку длина молекул комплексов совпадает с длиной молекул одноосных лигандов, а ширина примерно в 2 раза больше.

Сходные комплексы, полученные из лигандов содержащих три фенильных цикла, описаны в работе.¹⁴⁰ Лиганд и комплекс имеют следующий вид:



Изучен гомологический ряд с $n = 1 \div 10, 12, 14, 16$ и 18. Как лиганды, так и комплексы оказались нематогенными соединениями, причем изменение температурных интервалов существования мезофаз для этих гомологов происходит симбатно. При этом средняя температура плавления для комплексов на 87° , а температура просветления на 126° выше, чем для лигандов. Данные ПМР позволили предположить, что наиболее выгодной конформацией, по крайней мере для длинноцепочечных гомологов, является такая, в которой каждый заместитель $\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$ занимает поло-

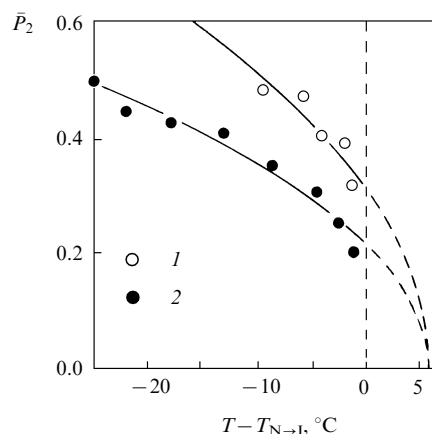
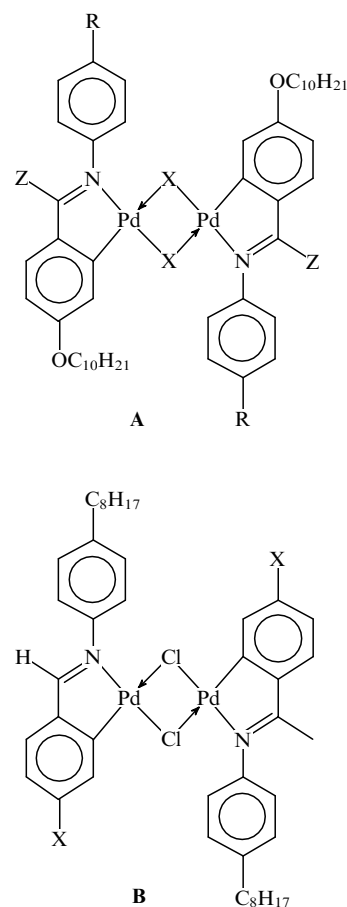


Рис. 20. Температурная зависимость параметра порядка P_2
 $T_{N \rightarrow I}$ – температура фазового перехода $\text{N} \rightarrow \text{I}$; 1 – комплекс, 2 – лиганд

жение между основными фенилсодержащими цепями лигандов. Такая конформация, по мнению авторов,¹⁴⁰ наиболее благоприятна для образования этими соединениями нематической фазы.

Синтез комплексов двух типов из соответствующих оснований Шиффа и $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ описан в работах.^{141–144}



Комплексы **A** образуют в основном мезофазы типа SmA , когда мостиковыми являются следующие группы: $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SCN}$; ацетатно-мостиковые комплексы в большинстве случаев оказались немезогенными, что, возможно, связано с искажением планарности центральной части молекул. Для хлоридных комплексов типа **B** также характерно мезоморфное поведение.

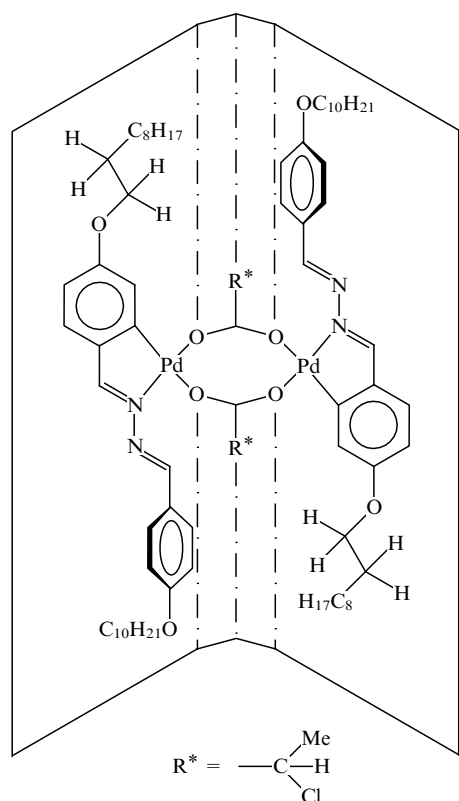


Рис. 21. Оптически активный комплекс, имеющий конформацию открытой книги¹⁴⁶

В отличие от упомянутых выше, комплекс с другим типом ацетатного мостика ($X = \text{MeCO}_2$), полученный из симметричного 4,4'-бис-(алкилоксибензилиден)азина $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 7, 10, 12, 14$) образует мезофазу SmC. Очевидно, что μ -ацетатные лиганды приводят к искажению планарности центральной части молекулярных комплексов, что послужило причиной выделить¹⁴⁵ их в новый тип структур, названный «открытой книгой» (рис. 21).

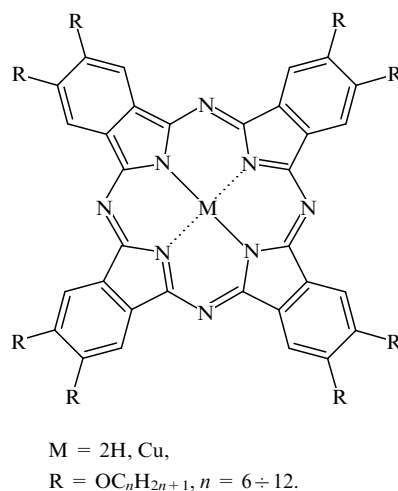
Особо отметим, что оптически активный комплекс этого ряда ($n = 10$,) (рис. 21) согласно исследованиям ЯМР, содержит смесь *транс*- λ -R,R-, *транс*- Δ -R,R- и *цис*-R,R-изомеров.¹⁴⁶ Данное соединение образует энантиотропную SmC* фазу и является первым металлоорганическим ферроэлектриком. Однако его электрооптический отклик существенно меньше, чем для органических каламетических фаз SmC* из-за высокой вязкости материала, что, вероятно, обусловлено большим объемом молекул.

8. Жидкокристаллические комплексы фталоцианинов

Мезогенные фталоцианины (Pc) представляют новый класс потенциальных жидкокристаллических одномерных проводников,^{147–150} в которых максимально проводящее направление совпадает с направлением колонок. Сами колонки построены из плоских полярных ароматических ядер и отделены друг от друга нейтральными расплавленными парафиновыми цепями. Можно получать фталоцианиновые комплексы различных металлов: Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt. Это позволяет варьировать их электронные свойства. Для структур таких соединений как в кристаллическом, так и в жидкокристаллическом состоянии характерно наличие стопок с достаточно сильным взаимодействием молекул внутри них и значительно более слабым между ними. Такое взаимодействие обуславливает анизотропию транспортных элект-

ронных свойств.

В обзорной статье¹⁵¹ детально рассмотрены мезоморфные, структурные, оптические и электрические свойства большого ряда фталоцианиновых соединений с общей формулой



Синтез медных комплексов (CuPc) осуществлен депротонированием свободных лигандов пентанолатом натрия с последующим взаимодействием с безводным хлоридом меди(II). Малоугловые рентгеновские исследования¹⁵¹ свидетельствуют, что все Pc-гомологи и их соответствующие медные комплексы CuPc образуют дискотическую упорядоченную гексагональную мезофазу D_{ho} . При этом в кристаллах, согласно электронографическим данным, стопки молекул располагаются вдоль длинных осей иглоподобных кристаллов, для которых наблюдаются $\sim 20 \div 25$ дифракционных линий. Индицирование этих линий показало, что кристаллы относятся к ромбической сингонии с $Z=4$. Вычисленные значения плотности (1.1 для $n=12$ и 1.4 г/см³ для $n=6$) комплексов CuPc согласуются с ранее установленными (1.6 для CuPc (см.¹⁵²) и 1.1 г/см³ для комплекса фталоцианина с $R = \text{CH}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ (см.¹⁴⁸)). Во всех случаях рефлексы (001) отвечают расстоянию $\sim 4.3 \text{ \AA}$ между соседними молекулами внутри одной стопки. Эта достаточно большая величина указывает на наклонное расположение молекул по отношению к осям стопок. Об этом же косвенно свидетельствует и изменение параметров элементарных ячеек a и b в зависимости от n (рис. 22). В среднем оба параметра увеличиваются при увеличении n , однако авторы

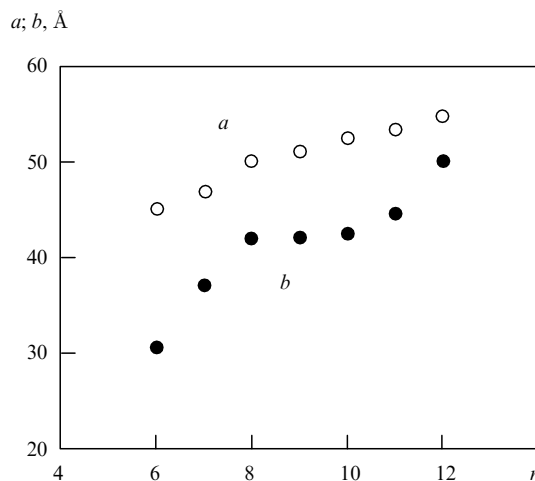


Рис. 22. Зависимость параметров a и b в ромбической решетке от n в гомологическом ряду комплексов CuPc

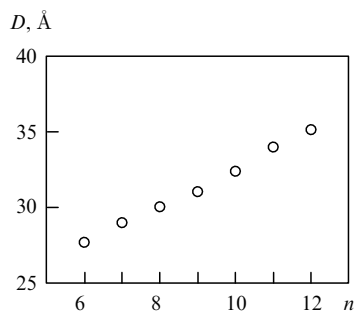


Рис. 23. Расстояние между колонками в Рс и CuРс в зависимости от длины алкильной цепи¹⁵¹

работы¹⁵¹ предполагают, что более резкое изменение параметра b свидетельствует об изменении наклона молекул именно относительно этого направления.

На электронограмме мезофазы в области малых углов присутствует 5 рефлексов ($l/d = 1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}$), отвечающих гексагональной решетке, при этом широкий диффузный рефлекс (4.6 Å) соответствует разупорядоченной структуре алифатических цепей. Вместе с тем на рентгенограммах всех гомологов соединений Рс, CuРс имеется сильный и обостренный рефлекс (3.4 Å), обусловленный упорядоченным расположением молекулярных дисков внутри одной колонки. Наконец, слабый и широкий рефлекс (7.0 Å) приписывается некоторому внутриколончатому упорядочению, однако не исключено, что этот рефлекс является отражением второго порядка периодичности 3.4 Å.

Зависимость расстояний D между колонками в Рс и CuРс (параметр плоской гексагональной ячейки) от длины алкильной цепи имеет почти линейный характер (рис. 23).

Сравнение найденных величин D с вычисленным диаметром ядра (с учетом атомов кислорода) $D_c = 16.8$ Å и длиной растянутой n -алкильной цепи свидетельствует о значительном взаимном проникновении алкильных цепей соседних колонок, вплоть до их соприкосновения с фталоцианиновыми ядрами соседних колонок. Тот факт, что значение $D_c = 16.8$ Å не сильно отличается от ранее установленного значения 13.9 Å для незамещенного Рс (см.¹⁵³) и близко к модельным оценкам 17.0 Å, привел авторов работы¹⁵¹ к заключению, что в мезофазе плоскости ядер молекул фталоцианина в среднем расположены перпендикулярно оси колонки (в случае их наклона значение D_0 было бы меньшим). Именно подобное стопочное расположение ядер молекул является благоприятным для экситонной и электронной миграции через колонки. Отметим, что наклонное расположение молекул часто встречается в дискотических мезофазах. Так, изучение свободно подвешенных пленок гекса- n -додеканоата трифенилена с использованием синхротронного излучения позволило установить,¹⁵⁴ что в обеих фазах D_{hd} и D_{rd} ядра молекул наклонены к осям колонок на $\sim 28^\circ$. Еще больший наклон обнаружен в колончатой ортогональной мезофазе D_{rd} гексагексилосибензоата трифенилена, в структуре которого плоскости молекул составляют угол $\sim 40^\circ$ с осями колонок.¹⁵⁵

Измерена электропроводность металлокомплексов спрессованных таблеток CuРс ($n=8, 12$). Такие измерения стали возможными благодаря большой вязкости мезофазы, проводимость которой увеличивается с повышением температуры. При переходе из кристаллического состояния в жидкокристаллическое наблюдается небольшое уменьшение проводимости: $\sigma_{n=8} = 5 \cdot 10^{-8}$ и $\sigma_{n=12} = 7 \cdot 10^{-8}$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$ при 175°C. Энергии активации для мезофазы указанных гомологов $E_a = 0.5\text{--}0.6$ эВ заметно меньше, чем для незамещенного кристалла ($R=H$) ($\sigma = 6 \cdot 10^{-8}$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$, $E_a = 1.4$ эВ). Зафиксированное различие объясняется¹⁵¹ тем,

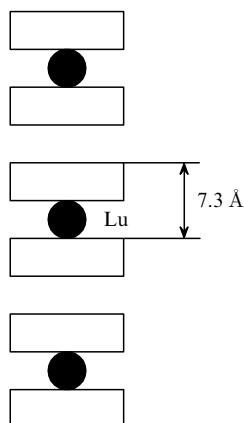
что в мезофазе реализуется более эффективное перекрытие орбиталей центральных частей молекул в стопках. Напомним, что центральные части молекул в мезофазе расположены перпендикулярно осям стопок, в результате этого заметно уменьшается запрещенная зона между валентной зоной и зоной проводимости. Это заключение согласуется с измерениями микроволновой проводимости с разрешением по времени.¹⁵¹

Выше отмечалось, что проводимости соединений CuРс с $n=8$ и 12 одинакового порядка величины. Это доказывает независимость данного свойства от длины алкильных цепей. Вместе с тем проводимость резко увеличивается при введении в эти материалы электронодонорных или электроноакцепторных соединений, поскольку это приводит к появлению свободных электронов или дырок. Так, добавка I_2 в CuРс ($n=8$) в массовом отношении 1:1 приводит к возрастанию проводимости на четыре порядка.¹⁵¹ Гигантское увеличение проводимости (на 9–10 порядков) по сравнению с исходным МРс наблюдалось¹⁵⁶ в кристаллах соединений нестехиометрического состава $MPcI_x$, $x < 3$ ($M=Cu, Ni, Pt, Co, 2H$). Считается, что высокая проводимость в этом случае обусловлена неполным окислением внутри стопок молекул МРс анионами I_3^- , в результате чего образуются «дырки». Учитывая тот факт, что проводимость $(PcH_2)_x$ такого же порядка величины, как и металлокомплексов $MPcI_x$, авторы работы¹⁵⁶ пришли к заключению, что проводимость этих материалов зависит не столько от перекрытия металл–металл сколько от π – π - или π – d -перекрытия. Это связывается с тем, что дырки, образованные при частичном окислении, могут концентрироваться либо на металле, либо на лиганде.

В обсуждавшихся работах проводимость измерялась для порошкообразных образцов и неориентированных мезофаз, что, естественно, занижало ее значение. Малые размеры монокристаллов CuРс ($n=8$ и 12) и их игольчатая форма, при которой стопки молекул расположены вдоль длинной оси, не позволили авторам провести измерения на монокристаллах. Для сравнения укажем, что проводимость монокристаллического образца $(Qn)(TCNQ)_2$, измеренная¹⁵⁷ при комнатной температуре вдоль направления стопок ($\sigma = 10^4$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$; $E_a \approx 0$ эВ), существенно превышает проводимость порошка этого соединения ($\sigma = 4 \cdot 10^2$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$; $E_a \approx 0.03$ эВ).¹⁵⁸ Заметим, что еще большая проводимость в направлении оси цепи наблюдается у монокристалла соли Кругманна $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot 3H_2O$ ($\sigma = 3 \cdot 10^4$ Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$) (см.¹⁵⁹).

Фталоцианин с $R=CH_2OC_{12}H_{25}$ образует разупорядоченную гексагональную дискотическую мезофазу D_{hd} с расстояниями между молекулами в колонках ~ 4.5 Å и параметром гексагональной решетки 31.2 Å (см.¹⁴⁸). При этом на рентгенограммах мезофазы наблюдается дополнительный сильный рефлекс, обусловленный периодическим искажением колонок с длиной волны 20.5 Å. В то же время медный комплекс этого соединения формирует упорядоченную мезофазу D_{ho} , в которой расстояние между плоскостями металлоциклов равно 3.8 Å, а между колонками 34.0 Å (см.¹⁴⁷).

Введение других заместителей во фталоцианиновое ядро, как правило, не изменяет колончатого характера образовавшейся мезофазы, хотя последние могут характеризоваться разными структурными типами. Например, для медных комплексов фталоцианина с хиральными заместителями $R=C_{12}H_{25}OC^*(H)(Me)CH_2OCH_2CH_3$ найден ряд полиморфных мезофаз, в то время как аналогичные комплексы с нехиральными заместителями образуют лишь одну мезофазу.¹⁶⁰ Для медных комплексов фталоцианина с $R=C_nH_{2n+1}OC_6H_4$, $n=8, 10, 12, 18$ и аналогичных свободных неметаллированных фталоцианинов изучалось¹⁶¹ влияние длины заместителя на тип мезофазы. Показано, что при $n=12$ и 18 неметаллированные фталоцианины образуют

Рис. 24. Строение колонок в LuPc_2

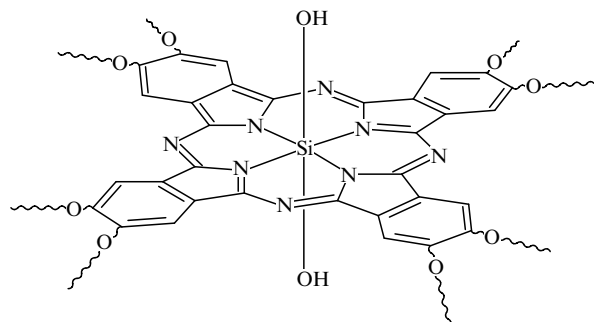
гексагональные фазы с неупорядоченными колонками D_{hd} , а медные комплексы – ортогональные фазы D_{rd} (симметрии $C2/m$).

Необычными являются медные комплексы фталоцианинов, у которых заместителями являются краун-эфиры, в частности 15-краун-5. Предполагается,¹⁶² что такие молекулы могут образовывать каналы, по которым может осуществляться транспорт ионов.

Комплексы фталоцианинов с другими металлами (Co, Ni, Pb, Zn, Mg) также образуют мезофазы,^{163–165} которые благодаря яркой окраске находят широкое и разнообразное применение.

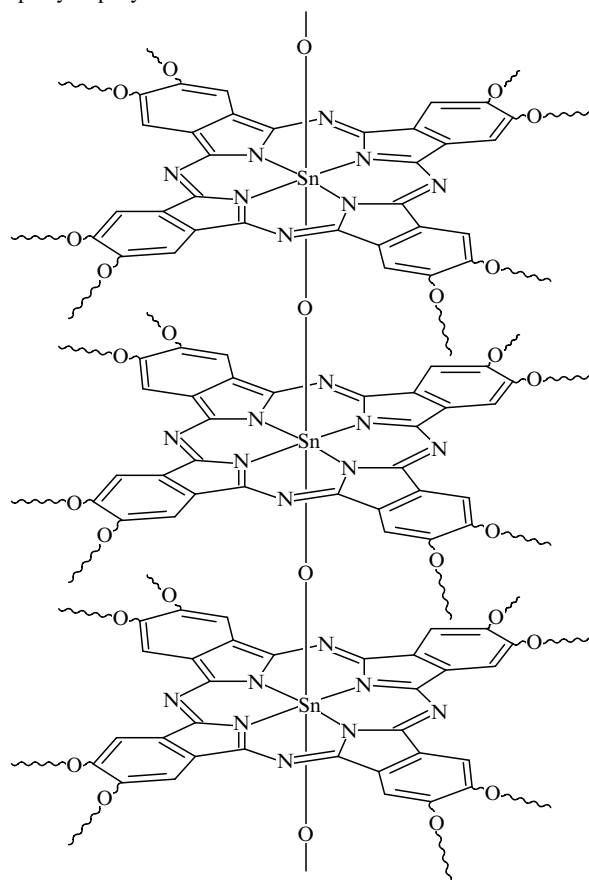
Необычные дискотические мезофазы найдены авторами работ^{166–169} для двух форм *бис*-(фталоцианин)лютеция $\text{Lu}\{(\text{ROCH}_2)_8\text{C}_{32}\text{H}_8\text{N}_8\}_2$ (LuPc_2), с $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$. Подчеркивается, что красная окисленная форма в виде соли с анионом SbCl_6^- является более устойчивой по сравнению с зеленой нейтральной формой. Рентгеновское исследование мезофазы LuPc_2 ($\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$) показало,⁷ что расстояние между колонками составляет 37.0 Å, а периодичность внутри колонок (7.3 Å) равна удвоенной толщине фталоцианиновых колец (рис. 24). Интересно, что вид рентгенограммы при комнатной температуре остается неизменным вплоть до перехода в изотропную фазу, что свидетельствует о сходстве кристаллической и жидкокристаллической структур. Проводимость этих фаз также приблизительно одинакова ($1.8 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ для нейтральной формы), причем вероятность перескока электронов внутри колонок в 10^7 раз больше, чем между ними при одной и той же энергии активации.

Фталоцианиновые комплексы, в которых атомы металла (Si или Sn) связаны кислородными мостиками, могут быть отнесены к жидкокристаллическим полимерам. Они образуются при нагревании из дигидроксизамещенных комплексов вида^{170–172}



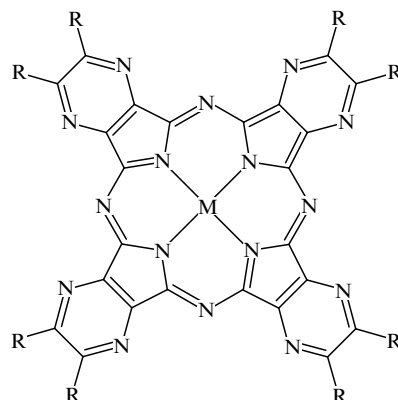
Мостиковые комплексы олова образуют колончатую мезофазу в области 59–114°C, которая характеризуется¹⁷⁰

прямоугольной плоской ячейкой ($25.2 \times 30.7 \text{ Å}$) с расстоянием между атомами металла 3.85 Å. Жидкая изотропная фаза этого соединения медленно трансформируется в высоковязкий анизотропный материал, который имеет полимерный характер связей $(-\text{O}-\text{Sn}-)_n$ и новую точку перехода в изотропную фазу 290°C



Аналогичный кремниевый фталоцианиновый комплекс ($n > 4$) образует гексагональную колончатую мезофазу типа D_{hd} в интервале температур от 20 до 300°C. В процессе нагревания на воздухе при 180°C происходит испарение воды, сопровождающееся олигомеризацией образца в димеры, тримеры и более высокие олигомеры.^{171, 172} Отметим, что во фталоцианиновых комплексах свинца,¹⁷³ которые образуют дискотические мезофазы с межколончатным расстоянием 26.9, 31.0 и 36.0 Å соответственно для $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{OCH}_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCH}_2$, обнаружена димерная организация молекул, обусловленная антиферромагнитным спариванием.¹⁷⁴

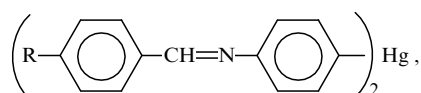
Синтез и свойства замещенных тетрапиразинопорфиринов и их комплексов, сходных с фталоцианиновыми, описаны в работах.^{175–177}



Для комплексов с $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$, $R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ найдены дискотические фазы D_{rd} (симметрия $C2/m$) с ортогональной центрированной ячейкой и неупорядоченным расположением молекул в колонке. Аналогичное строение и у подобных фталоцианиновых комплексов. Неметаллированные тетрапиразинопорфирины образуют гексагональные колончатые мезофазы также с неупорядоченным расположением молекул в колонках (D_{hd}). Изученные соединения являются π -акцепторными мезогенами. Они легче восстанавливаются, чем аналогичные фталоцианиновые производные и эта их особенность может быть использована для создания дискотических жидких кристаллов со смешанными колонками.

9. Металлоорганические и элементоорганические жидкокристаллические соединения

Одними из первых среди жидкокристаллических соединений были синтезированы металлоорганические мезогены, в частности Форлендером в 1923 г. получены диарилпроизводные ртути⁷

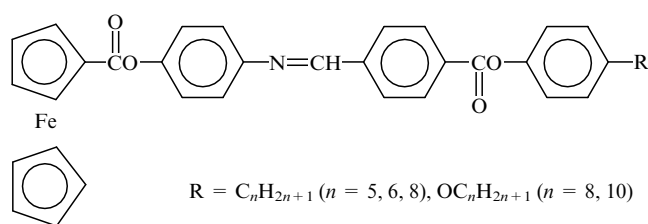


проявляющие смектический мезоморфизм. Первый пример жидкокристаллического π -комплекса – производного ферроцена – описан¹⁷⁸ в середине 1970-х годов. В настоящее время число работ, посвященных таким комплексам, постоянно увеличивается.

Первые упоминания о мезогенах, относящихся к элементоорганическим производным кремния, появились в начале 1950-х годов^{170,180}, но интенсивное развитие такие работы получили только в последнее время.

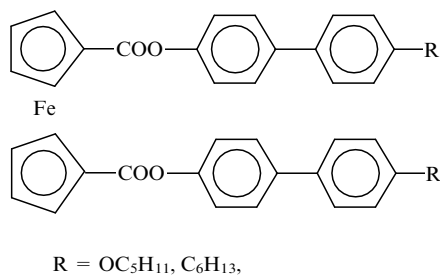
а. Производные ферроцена

Производные ферроцена с основаниями Шиффа в качестве заместителей,



являются одними из первых жидкокристаллических смектических комплексов с переходным металлом. Они были получены в результате взаимодействия соответствующего производного бензальдегида с 4-аминофенилферроценкарбоксилатом.¹⁷⁸

Впоследствии были синтезированы¹⁸¹ мезогенные диэфиры ферроцена,

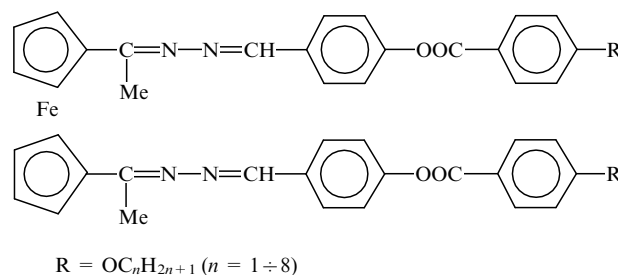


которые образуют монотропные смектические мезофазы.¹⁸¹ Проведено¹⁸² рентгеноструктурное исследование одного из этих соединений ($R = \text{OC}_5\text{H}_{11}$), показавшее, что молекула в

кристалле занимает частное положение (в центре симметрии) и имеет трансoidную форму. Плоскость карбонильной группы копланарна плоскости цикlopentadiенильного кольца, но почти перпендикулярна ближайшему фенильному кольцу. При этом двугранный угол между фенильными кольцами (23°) заметно меньше, чем в кристаллах^{183,184} и мезофазах различных цианобифенилов.¹⁸⁵

Малоугловые рентгеновские исследования мезофазы оказались малоинформативными по сравнению с исследованием монокристаллов, что было связано¹⁸² с термической нестабильностью мезофазы. Однако для гомолога с $R = \text{C}_6\text{H}_{13}$ все-таки удалось установить слоевую периодичность ($\sim 47 \text{ \AA}$) в момент, когда образец представлял собой смесь кристалла и мезофазы. Данная величина отвечает вытянутой трансoidной форме молекулы. Учитывая это обстоятельство, а также то, что в кристалле с $R = \text{OC}_5\text{H}_{11}$ молекула имеет трансoidную форму, авторы работы¹⁸² заключают, что в смектической фазе присутствуют именно такие молекулы. Подчеркивается, что большие заместители в мезогенных диэфирах препятствуют крутильным колебаниям cyclopentadiенильных колец вокруг оси C_5 .¹⁸⁶

Нематический тип мезофазы обнаружен в мезогенных соединениях ряда



Как и в случае диэфиров ферроцена, наиболее вероятной формой для данных молекул может быть либо *U*- либо *S*-образная. Для надежного установления строения нематической мезофазы таких соединений проведено¹⁸⁷ структурное исследование монокристалла 1,1'-бис(4'-(*n*-пропокси)бензоил-4''-метилдифеноксазинометилферроцена (ПБИФФ, $R = \text{OC}_3\text{H}_7$), образующего мезофазу в интервале температур $210 - 220^\circ\text{C}$. Очевидно, что в зависимости от *U*- или *S*-строения молекул, нематическая фаза может быть построена двумя способами (рис. 25), причем в обоих случаях характерная периодичность мезофазы, приблизительно одинакова

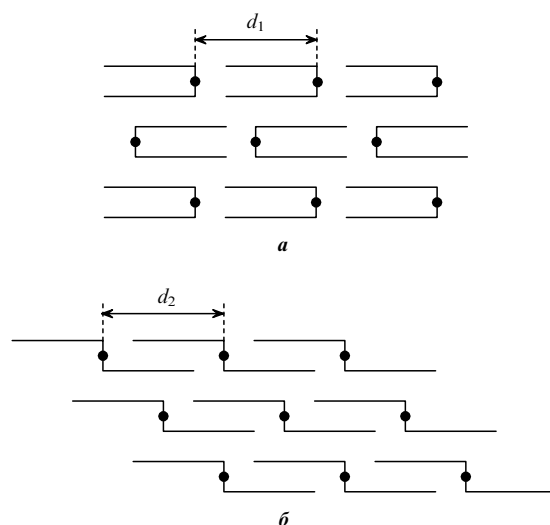


Рис. 25. Строение цисoidных (а) и трансoidных (б) молекул нематической мезофазы димещенного ферроцена¹⁸⁷

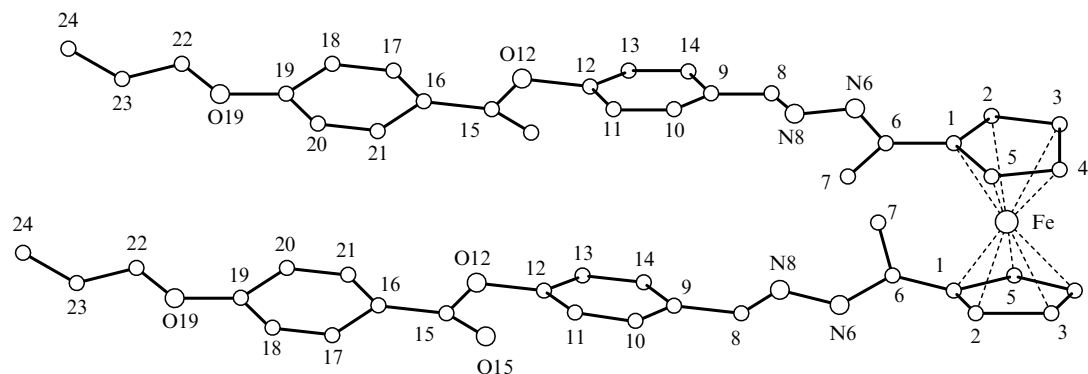


Рис. 26. Строение молекулы ПБИФФ

$d_1 \approx d_2$.

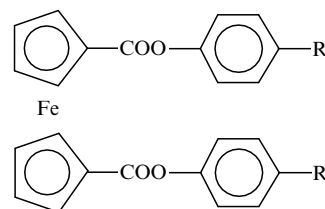
В кристалле ПБИФФ молекула находится в общем положении и имеет *U*-форму, в которой длинные оси лигандов почти параллельны (рис. 26). Конформации двух кристаллографически независимых лигандов близки; в каждом из них карбонильная группа копланарна одному бензольному кольцу [C(16)–C(21)] и развернута на $\sim 50^\circ$ по отношению к плоскости другого кольца [C(9)–C(14)], при этом плоские фрагменты одного лиганда параллельны аналогичным фрагментам другого лиганда.

В кристалле (рис. 27) молекулы упакованы антипараллельно, образуя слои, причем наблюдается взаимное проникновение ферроценовых частей молекул из одного слоя в другой. Несмотря на слоистый характер упаковки (энергетически слои, $(U_{\text{сл}}/U_{\text{межсл}} \approx 2.8)$, выделяются заметно слабее, чем в металлокомплексах с основаниями Шиффа), контакты между жесткими ферроценовыми частями молекул исключают возможность формирования смектической мезофазы, поскольку такие слои не могут свободно скользить друг относительно друга. В то же время антипараллельное расположение молекул не противоречит строению фазы N. Исследование¹⁸⁷ позволяет заключить, что нематическая фаза ПБИФФ состоит из цисоидных молекул. Наличие в кристалле энергетически слабо выраженных слоев согласуется с рентгенографическими исследованиями мезофаз данного ряда,¹⁸⁸ из которых следует, что молекулы в нематической фазе могут образовывать небольшие слоистые ассоциаты.

Отметим, что *S*-форма мезогенных молекул ферроцена более благоприятна по сравнению с *U*-формой для формирования именно смектической мезофазы, поскольку при такой форме в межслоевых контактах с обеих сторон будут участвовать подвижные алкильные заместители. Проведенный

конформационный расчет дизамещенных ферроценов показал,¹⁸⁷ что для изолированной молекулы более выгодна *U*-форма, тогда как в кристалле и мезофазе при учете невалентных межмолекулярных взаимодействий *U*- и *S*-формы могут быть по энергии близки.

В работе¹⁸⁹ описан еще один ряд производных ферроцена



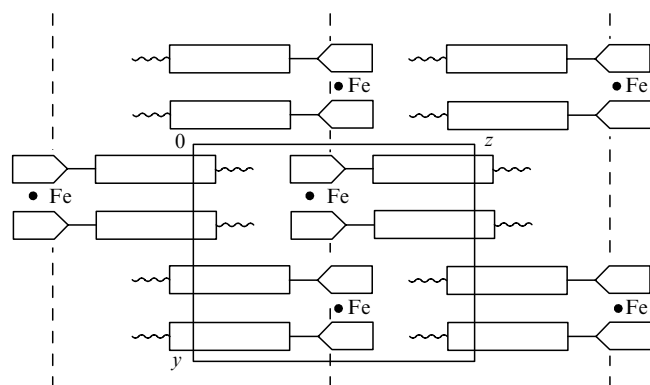
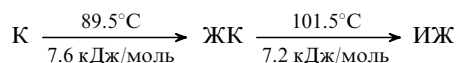
где $R = \text{OC}_7\text{H}_{15}$, $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$, OH и OCH_2Ph . В случае $R = \text{OC}_7\text{H}_{15}$, $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ соединения образуют нематическую фазу, причем наибольшим температурным интервалом характеризуется фаза соединения с $R = \text{OH}$ (вероятно, при этом могут образовываться водородные связи). Для гомолога с $R = \text{OCH}_2\text{Ph}$ мезофаза не образуется.

б. Элементоорганические жидкие кристаллы

Большинство известных в настоящее время термотропных мезофаз построено из молекул, имеющих анизометричную форму – стержнеобразную или дискообразную. Вместе с тем все чаще появляются сведения об образовании мезофаз соединениями, молекулы которых не имеют классической анизометрии. К их числу можно отнести необычную мезофазу, образуемую одним из представителей ряда силандиолов $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ($R = i\text{-Bu}$) – диизобутилсиландиолом (ДИСД) (см.^{179, 180}).

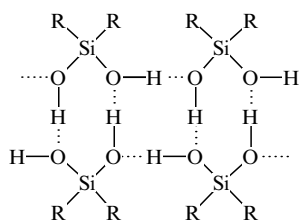
Еще в 1952 г. было отмечено¹⁷⁹ необычное поведение ДИСД при плавлении, обусловленное существованием мезофазы в температурном интервале $89.5 - 101.5^\circ\text{C}$. Для других производных этого ряда с $R = \text{Me}$, Et , Ph , $i\text{-Pr}$, $t\text{-Bu}$ не обнаружено проявления мезоморфизма.^{179, 180} Первоначально мезофаза ДИСД была идентифицирована как смектическая, построенная из протяженных цепей молекул, связанных Н-связями. Накопленные сведения о структуре жидких кристаллов и в особенности открытие дискотических мезофаз¹ заставило вернуться к изучению строения этой необычной мезофазы почти через 30 лет.¹⁹⁰

Калориметрическое исследование ДИСД показало близость энтальпий фазовых переходов

Рис. 27. Слоистая упаковка молекул в кристалле ПБИФФ. Границы слоя обозначены пунктиром¹⁸⁷

Это, по мнению авторов работы,¹⁹⁰ свидетельствует о том, что при первом фазовом переходе разрушается только часть Н-связей, присутствующих в кристалле, а часть сохраняется и разрушается только при переходе в изотропную жидкость. Отметим, что дискотические мезофазы, где Н-связи отсутствуют, также характеризуются близостью энтальпий фазовых переходов $K \rightarrow ЖК$ и $ЖК \rightarrow ИЖ$.⁵⁴ Подчеркивается,¹⁹⁰ что текстуры мезофазы ДИСД напоминают текстуры дискотиков и наблюдается их непрерывная смешиваемость с классическим дискотическим соединением гекса-(*n*-гептилокси)-бензолом.

На рентгенограммах мезофазы ДИСД присутствуют¹⁹⁰ два диффузных кольца, отвечающих межплоскостным расстояниям 4.7 и 11.0 Å. Кристаллическая структура этого соединения не установлена, однако были найдены параметры триклинной решетки, близкой к гексагональной с $a \approx 12$ Å. Удалось провести структурное исследование монокристаллов ряда гомологов ДИСД.^{191–193} Так, для кристаллов с $R = i\text{-Pr}$ и $t\text{-Bu}$ обнаружены Н-связанные ленты, построенные из димеров



На основании упомянутых выше данных авторы работы¹⁹⁰ заключили, что мезофаза ДИСД является дискотической. Роль дискотидных молекул в данном случае выполняют Н-связанные димеры. В кристалле ДИСД эти димеры объединяются Н-связями в наклонные стопки (рис. 28) с приблизительно гексагональным расположением. Считают, что в ходе нагревания при переходе кристалла в мезофазу междимерные Н-связи разрушаются, а внутриди-

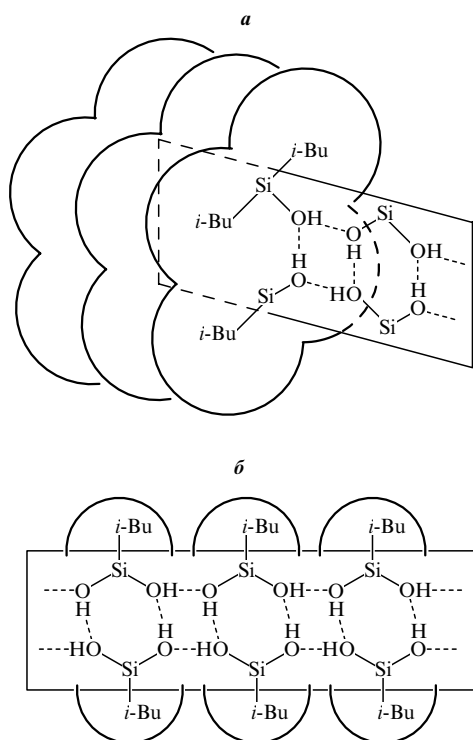


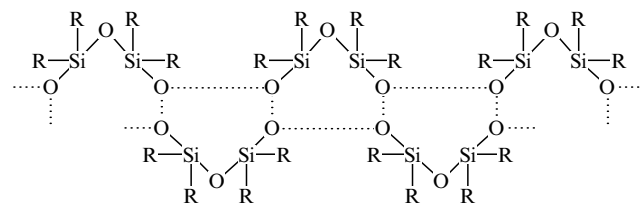
Рис. 28. Структура димерной дискотической фазы ДИСД
а – перспективный вид вдоль колонки; б – вид перпендикулярно колонке

мерные сохраняются. Следует отметить, однако, что последнее требует существенных доказательств, так как не вполне понятно, почему может происходить не хаотическое, а выборочное разрушение Н-связей (в кристаллах с $R = i\text{-Pr}$ и $t\text{-Bu}$ все эти связи имеют практически одинаковую длину и, следовательно, близкую энергию).

В родственном ряду более низкоплавких дисилоксандиолов,¹⁹⁴ термотропный мезоморфизм оказался более общим свойством. Он обнаружен для соединений с алкильными заместителями нормального строения ($R = n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 2 \div 4$), но не найден для соединений с $R = \text{Me}$, Ph , $i\text{-Alk}$.

В работах^{5, 6, 195–197} обобщены результаты рентгеноструктурных исследований монокристаллов и мезофаз, ИК-спектральных, calorиметрических и оптических исследований соединений класса ДИСД и его аналогов, что позволило достаточно полно охарактеризовать рассмотренные мезофазы и отнести их к новому структурному типу.

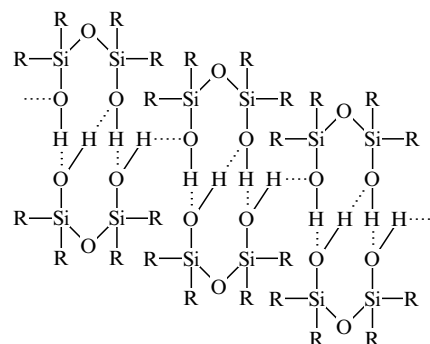
К настоящему времени известны кристаллические структуры трех немезогенных и двух мезогенных соединений ряда ДИСД. Исследования показали, что 1,3-диокси-1,1,3,3-тетраалкилдисилоксаны (ДТАДС): ДТПДС ($R = n\text{-Pr}$),¹⁹⁵ ДТМДС ($R = \text{Me}$),⁶ ДТЭДС ($R = \text{Et}$)¹⁹⁷ и ДТФДС ($R = \text{Ph}$),¹⁹⁸ несмотря на принадлежность их кристаллов к разным структурным классам, имеют однотипную упаковку молекул в кристаллах и одинаковую систему межмолекулярных кооперативных водородных связей, где нет димерной организации:



Систему Н-связей в кристалле ДТМДС можно описать как две цепочки из Н-связанных молекул, объединенных поперечными Н-связями в бесконечные ленты симметрии 2_1 вытянутые вдоль оси b (рис. 29). В отличие от ДТМДС, в кристалле которого присутствует одна система независимых молекул, в кристалле ДТПДС аналогичные ленты образованы шестью независимыми молекулами А–Е (рис. 30), а в ДТЭДС центросимметричные Н-связанные ленты формируются двумя независимыми молекулами. Аналогичные ленты наблюдаются и в кристалле ДТФДС, но здесь они построены из трех симметрически независимых молекул.

В большинстве рассмотренных нами кристаллов имеются конформационные различия между симметрически независимыми молекулами, о чем свидетельствуют различия валентных углов SiOSi и псевдоторсионных углов $(\text{H})\text{SiO} \dots \text{OSi}(\text{H})$, характеризующих общую конформацию молекул.

В кристалле изопропильного гомолога ДТПДС – $i\text{-Pr}(\text{OH})\text{SiOSi}(\text{OH})\text{Pr}-i$ система Н-связей несколько иная, хотя и здесь наблюдаются ленты из Н-связанных молекул.¹⁹⁹



В этой структуре, построенной из двух кристаллографически

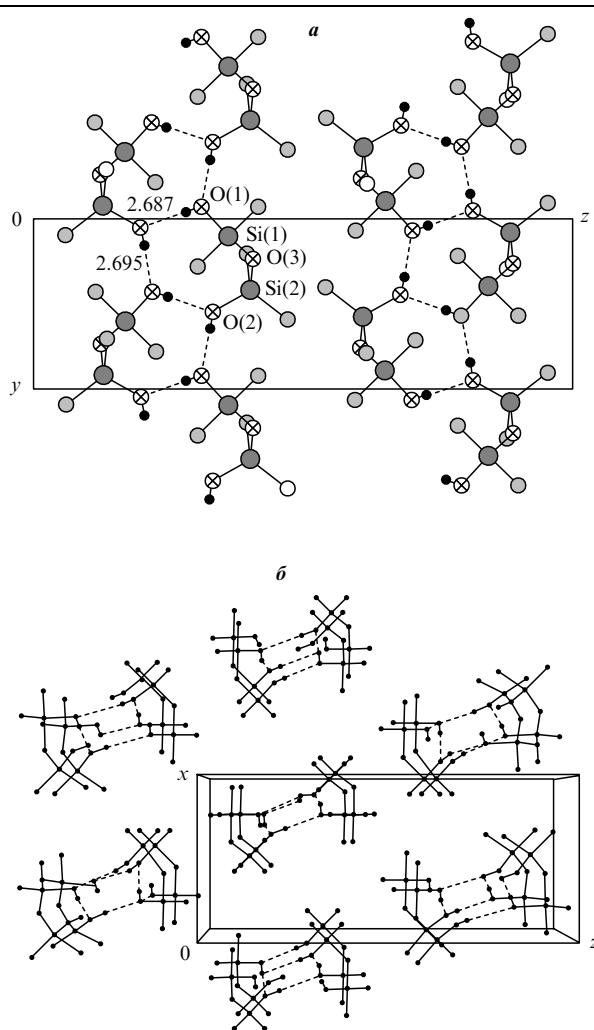


Рис. 29. Проекция⁶ кристаллической структуры ДТМДС на плоскости yz (а) и xz (б)
а – вид перпендикулярно колонке; (б) – вид вдоль колонки

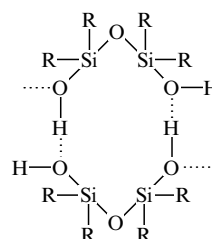
независимых молекул, три из четырех Н-связей объединяют молекулы в димеры, а четвертая Н-связь объединяет димеры в ленты.

Большой интерес представляет форма молекулярных лент в структурах дисилоксандиолов форма молекулярных лент при рассмотрении их вдоль длинной оси, т.е. кристаллографической оси b (рис. 31). Эти ленты имеют приблизительно цилиндрическую форму, причем поверхностный слой квазицилиндров, особенно в n -Pr- и Et-гомологах, обрамлен конформационно гибкими алкильными заместителями. Алкильное окружение квазицилиндрических лент (колонок) очень сходно с алкильным окружением в колончатых дискотических мезофазах.² Сходство алкильного обрамления квазицилиндрических лент в кристалле со структурой обрамления колонок в мезофазе проявляется в наличии в кристалле нескольких симметрически независимых молекул с разной конформацией алкильных заместителей и в неупорядоченности расположения этих заместителей, отражающейся в увеличенных значениях тепловых параметров их атомов.

Квазицилиндры, образованные Н-связями, в кристаллах трех алкильных гомологов укладываются псевдогексагонально в плоскости ac , при этом параметр плоской псевдогексагональной ячейки в кристалле составляет $a = 12.66$ для ДТПДС и $a = 10.69$ Å для ДТЭДС. Согласно рентгенографическим исследованиям мезофаз соответствующих соединений,¹⁹⁴ параметры плоских гекса-

гональных ячеек равны 12.58 и 11.10 Å, т.е. близки к обнаруженным в кристалле. Гексагональный тип ячеек и близость параметров, позволяют сделать вывод о структурной преемственности между кристаллическими и жидкокристаллическими фазами ДТПДС и ДТЭДС. Дифрактограмма n -Bu-производного (ДТБДС), структуру монокристалла которого изучить на удалось, указывает, что его мезофаза также принадлежит к гексагональному типу.

В работе⁵ были изучены особенности текстур мезофаз соединений ДТЭДС, ДТПДС и ДТБДС. Показано, что они подобны текстурам гексагональных колончатых дискотических фаз.^{200, 201} Первоначально в работе¹⁹⁴ была предложена модель строения ДТЭДС, ДТПДС и ДТБДС аналогичная строению мезофазы ДИСД, в которой роль дискоидных единиц играют Н-связанные димеры, а их совокупность формирует колонку



Однако кристаллические структуры изученных гомологов позволили предложить другую модель, а именно, присутствие в мезофазах не димеров, а колонок Н-связанных молекул, обнаруженных в кристаллах. Спектральные исследования^{5, 196} свидетельствуют о сохранении значительного числа «кристаллических» Н-связей в мезофазе, т.е. при фазовом переходе кристалл→жидкий кристалл могут сохраняться колонки Н-связанных молекул, присутствующих в кристаллах. Более того, помимо близости параметров гексагональных ячеек, сходство между кристаллической и ЖК структурой дисилоксанов было доказано оптическими измерениями показателя преломления вдоль и перпендикулярно колон-

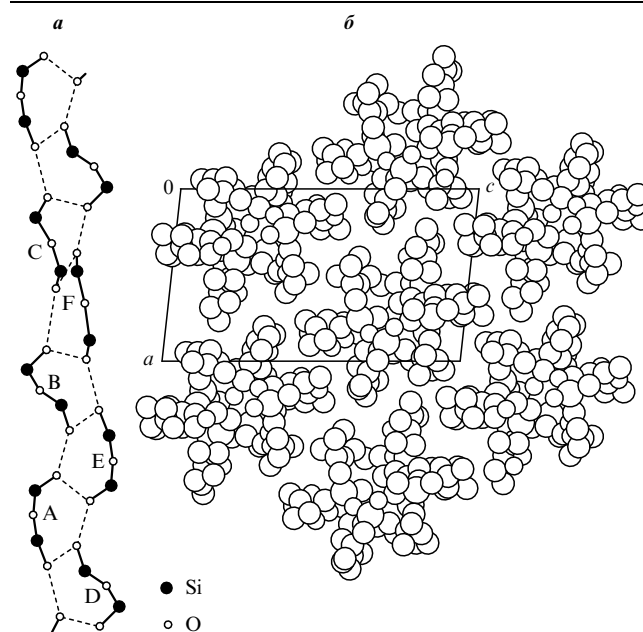


Рис. 30. Проекция кристаллической структуры ДТПДС на плоскости bc (а) и ac (б).
а – вид перпендикулярно колонке; б – вид вдоль колонки. Расположение квазицилиндрических молекулярных колонок псевдогексагональное¹⁹⁶

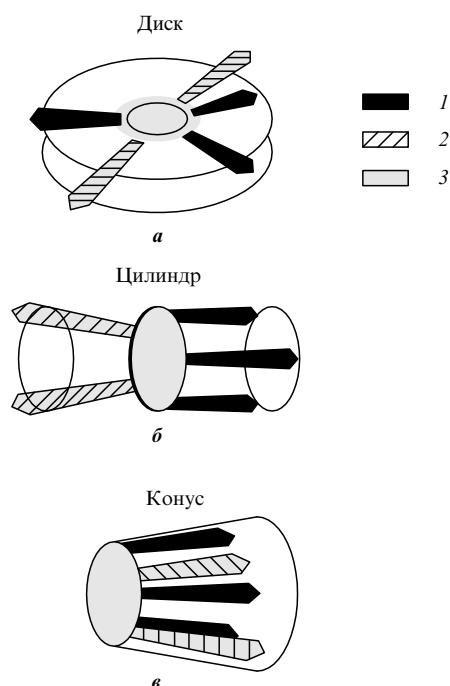


Рис. 31. Молекулы, построенные из цилиндрических силиконов с двумя типами заместителей.²¹³

Молекулы: а – дискотические, б – цилиндрические, в – конические; 1 – бифенильные, 2 – холестеринные ядра, 3 – циклический силикоан

кам. Оказалось, что как в кристалле ДТПДС, так и в мезофазе $n_{\parallel} < n_{\perp}$ (см.⁵). Естественно, что в отличие от кристаллов, в жидкокристаллическом состоянии эти колонки имеют конечную и различную длину и вдоль их длинных осей нет дальнего трансляционного порядка, но существует некоторый дальний ориентационный порядок. В перпендикулярном направлении дальний трансляционный порядок проявляется в реализации плоской гексагональной ячейки.

Отсутствие мезоморфных свойств у Ph- и Me-гомологов обусловлено тем, что в ДТФДС внешний слой колонки образован жесткими Ph-заместителями, а в ДТМДС алкильное окружение минимально. Отсутствие мезофазы у диизопропилдисиликсидиола можно объяснить тем, что в этом случае нет бесконечной системы Н-связанных молекул, а есть димеры, объединенные Н-связями.

По нашему мнению, мезофазы ДТЭДС, ДТПДС и ДТБДС, построенные из молекулярных колонок, образованных кооперативными Н-связями и обрамленных алкильными заместителями, следует отнести к новому структурному типу жидких кристаллов. Этот тип в работах^{5,6} назван «мезофазы с колончатными Н-ассоциатами», так как такие жидкокристаллические фазы существенно отличаются способом образования как от фаз, построенных из стержнеобразных молекул, так и от фаз, построенных из дискоидных молекул. К этому же классу можно отнести и мезофазу ДИСД, поскольку более вероятно, что при переходе в жидкокристаллическое состояние Н-связи разрываются хаотично и мезофаза формируется не столько свободными димерами или другими ассоциатами (например, тримерами),[†] сколько колонками, образуемыми Н-связями.

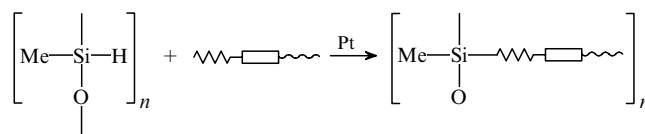
в. Циклические силикоаны

Существует много данных о мезоморфизме полилинейных силикоанов. Мезоморфные свойства этих полимеров проявляются как при наличии,^{202, 203} так и в отсутствие^{204, 205}

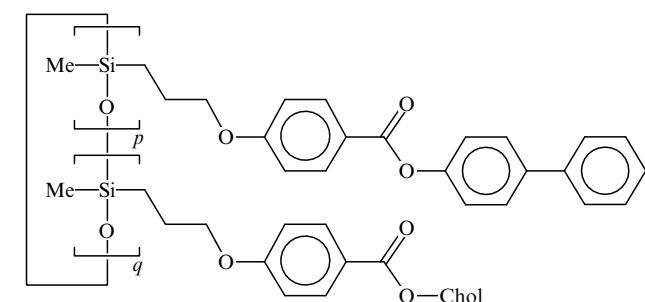
[†] J.E.Lydon. Частное сообщение.

боковых мезогенных заместителей.

В начале 1980-х годов были получены низкомолекулярные циклические силикоаны с мезогенными заместителями, проявляющие жидкокристаллические свойства.²⁰⁶ Одним из методов синтеза таких соединений является гидросилилирование циклических силикоанов по схеме:²⁰⁷



В качестве заместителей могут быть использованы производные дифениленов, сложных эфиров, бензоата холестерина (Chol), а в ряде случаев и с заместители двух типов.



Даже небольшие силикоановые циклы обладают значительной гибкостью.²⁰⁸ Это дает возможность предположить, что в молекулах циклических силикоанов подвижность длинных мезогенных заместителей хотя и ограничена их вхождением в цикл, но имеет достаточно степеней свободы. Компьютерное моделирование показало, что такие молекулы могут иметь различные конфигурации и способны формировать как дискотические, так и нематические фазы.²⁰⁹

Изучение фазового состояния циклических силикоанов с размером цикла $p + q = 4 - 7$ (см.²⁰⁷) и $4 - 24$ (см.²¹⁰) показало наличие для них мезофаз нематического и смектического типов. Свойства таких мезофаз зависят как от числа звеньев в цепи, так и от размеров боковых заместителей. Например, для мезофаз типа SmA с одним и тем же боковым заместителем практически не наблюдается изменения толщины слоев с увеличением размера цикла.²⁰⁷

Рентгенографические исследования мезофаз, построенных из силикоановых циклов с двумя типами заместителей показали, что они обладают высокой степенью упорядоченности. При анализе строения мезофазы типа SmA авторы работы²¹¹ рассматривали три типа молекул: дискотический, цилиндрический и конический (см. рис. 31) и пришли к выводу, что наиболее вероятным является цилиндрический. Отмечено, что толщина слоев обычно определяется длиной большего заместителя и может изменяться при изменении соотношения заместителей $p:q$ в цикле.²¹¹ По данным оптических исследований слои в смектических образцах имеют

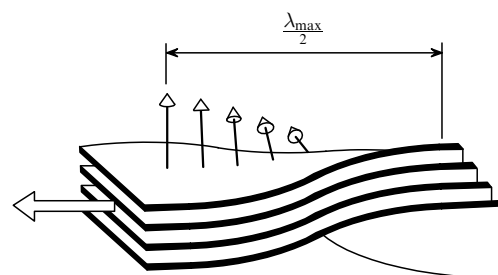


Рис. 32. Геликоидальное закручивание смектических слоев в циклических силикоанах²¹³

геликоидальную закрутку (рис. 32) Последнее обстоятельство, а также склонность описанных соединений к стеклованию, делает перспективным их применение в оптических системах.

IV. Заключение

Проведенный анализ литературных и собственных данных позволяет сделать некоторые заключения, относящиеся к структурным аспектам металломезогенов. Несмотря на то, что металлокомплексы не столь обширно исследованы по сравнению с классическими органическими ЖК, тем не менее можно говорить, что для проявления мезоморфизма, как и в случае органических жидких кристаллов, молекулы металлокомплексов должны обладать либо собственной анизотропией, либо образовывать анизотропичные ассоциаты, форма которых может существенно отличаться от таковой для исходных молекул. Примером могут служить дискотические мезофазы β -дикетонов, построенные из вытянутых молекул. Особо отметим, что в металлокомплексах анизотропия молекул существенно зависит от координации атома металла, что наиболее наглядно проявилось в комплексах с основаниями Шиффа.

Наличие дополнительной межмолекулярной координации может двояко сказываться на мезоморфных свойствах. Если эта координация приводит к образованию анизотропных ассоциатов, например колонок в колончатых фазах, мезоморфизм возможен. Однако в большинстве случаев такая координация играет отрицательную роль, поскольку координационные димеры, пласты и т.д., как правило, характеризуются меньшей анизотропией. Спектры ЭПР медных комплексов Шиффа однозначно указывают на отсутствие дополнительной координации в мезофазе.

В ионных жидких кристаллах смектический мезоморфизм обусловлен бислойным характером упорядочения молекул, при котором внутри бислоя атомы металла и кислорода образуют катион-анионные пласты, разделенные слоями алкильных заместителей. Интересно, что в пластах атом металла располагается между кислородными плоскостями, причем в образовании таких плоскостей в структуре, например, $\text{Cd}(i\text{-Val})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, принимают участие молекулы воды. По-видимому, это первое соединение, в котором присутствие молекул воды предопределяет появление жидкокристаллического состояния.

Мезофазы на основе силандиолов являются ярким примером зависимости мезоморфизма от характера агрегации молекул. Необычность этих объектов состоит в том, что их молекулы, не обладая анизотропией, за счет Н-связей формируют колончатые ассоциаты, образующие гексагональные мезофазы. Совершенно новое строение таких мезофаз (мезофазы с колончатыми Н-ассоциатами) во многом обусловлено конформационной гибкостью молекул.

Наконец отметим, что для понимания взаимосвязи между структурой молекул и их возможностью образовывать жидкие кристаллы очень полезными оказываются данные рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Такие исследования позволяют достоверно устанавливать молекулярную и кристаллическую структуры, а затем экстраполировать их на мезофазу, в которой часто сохраняются основные черты кристаллической структуры (слои, колонки, координация атомов металла и т.д.). Что касается практического использования соединений, рассмотренных в обзоре, то перспектива их применения обозначена в работе.⁷ Нам бы лишь хотелось отметить способность ионных жидких кристаллов образовывать устойчивые анизотропные стекла, которые могут использоваться для различных спектроскопических целей.

Литература

1. S.Chandrasekhar, B.K.Sadashiva, K.A.Suresh. *Paramana*, **9**, 41 (1977)
2. A.M.Levelut. *J. Chim. Phys.*, **80**, 149 (1983)
3. Т.В.Тимофеева, П.М.Зоркий, А.П.Полищук. В кн. *Проблемы кристаллохимии*. Наука, Москва, 1990. С.149
4. L.Lin. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **146**, 41 (1987)
5. А.П.Полищук, Т.В.Тимофеева, М.Ю.Антипин, Н.Н.Макарова, Ю.Т.Стручков, О.Д.Лаврентович. *Металлоорг. химия*, **4**, 147 (1991)
6. А.П.Полішчук, Т.В.Тимофеева, Н.Н.Макарова, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков. *Liquid Cryst.*, **9**, 433 (1991)
7. A.-M.Giroud-Godquin, P.M.Maitlis. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **30**, 375 (1991)
8. А.П.Полищук, Т.В.Тимофеева, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **31**, 466 (1986)
9. Т.А.Мирная, В.Д.Присяжный, В.А.Щербаков. *Успехи химии*, **58**, 1429 (1989)
10. J.W.G.Goodby, G.W.Gray. *Smectic liquid crystals*. Glasgow, 1984
11. П.М.Зоркий, А.П.Полищук, Т.В.Тимофеева. *Успехи химии*, **58**, 1971 (1989)
12. G.W.Gray. *Molecular structure and the properties of liquid crystals*. Acad. Press, London, New York, 1962
13. A.Skoulios, V.Luzzati. *Acta Crystallogr.*, **14**, 278 (1961)
14. B.Gallot. *Acta Crystallogr.*, **15**, 826 (1962)
15. B.Gallot, A.Skoulios. *Acta Crystallogr.*, **14**, 419 (1961)
16. P.Spegt, A.Skoulios. *Acta Crystallogr.*, **17**, 198 (1964)
17. A.R.Ubbelohde, H.J.Michels, J.J.Duruz. *Nature*, **228**, 50 (1970)
18. T.Meisel, K.Seybold, J.Roth. *J. Therm. Anal.*, **12**, 361 (1977)
19. J.J.Duruz, A.R.Ubbelohde. *Proc. Roy. Soc. London*, **330**, 1 (1972)
20. J.E.Bonekamp, T.Eguchi, S.Plesko, J.Johnas. *J. Chem. Phys.*, **79**, 1203 (1983)
21. J.E.Bonekamp, B.Hegemann, J.Johnas. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **87**, 13 (1982)
22. T.R.Lomer. *Acta Crystallogr.*, **5**, 14 (1952)
23. G.Pelzl, H.Sackmann. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **15**, 75 (1971)
24. J.E.Bonekamp, I.Artaki, M.L.Phillips, S.Plesko, J.Jonas. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4991 (1983)
25. M.L.Phillips, T.M.Barbara, S.Plesko, J.Jonas. *J. Chem. Phys.*, **84**, 5143 (1986)
26. C.L.Grombridge, R.K.Harris, K.J.Packer, M.B.Hursthouse, N.P.C.Walker. *J. Solid State Chem.*, **59**, 306 (1985)
27. F.J.Hazlwood, E.Rohdes, A.R.Ubbelohde. *Proc. Roy. Soc. London*, **322A**, 281 (1971)
28. Т.А.Мирная, А.П.Полищук, В.И.Молочаева, А.С.Толочко. *Кристаллография*, **36**, 377 (1991)
29. J.Lindau, S.Diele, H.Kruger, H.D.Dorfler. *Z. Phys. Chem. Leipzig*, **262**, 775 (1981)
30. А.П.Полищук, Т.А.Мирная, А.С.Толочко. *Кристаллография*, (в печати) (1992)
31. Т.А.Мирная. Дис.... канд. хим. наук. ИОНХ АН УССР, Киев, 1984
32. D.W.Bruce, D.A.Dunmur, E.Lalinde, P.M.Maitlis, P.Styring. *Nature*, **323**, 791 (1986)
33. D.W.Bruce, D.A.Dunmur, P.M.Maitlis, P.Styring, M.A.Esteruelas, L.A.Oro, M.B.Ros, J.L.Serrano, E.Sola. *Chem. Mater.*, **1**, 479 (1989)
34. D.W.Bruce, D.A.Dunmur, S.A.Hudson, E.Lalinde, P.M.Maitlis, M.P.McDonald, R.Orr, P.Styring, A.S.Cherdron, R.M.Richardson, J.L.Fejoo, G.Ungar. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **206**, 79 (1991)
35. G.Etherington, A.J.Leadbetter, X.J.Wang, G.W.Grau, T.Tajbakhsh. *Liquid Cryst.*, **1**, 209 (1986)
36. A.S.C.Lowrence. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 660 (1938)
37. О.Б.Акопова, В.И.Бобров, Л.С.Шабыев, А.А.Онищенко. В кн. *Тез. докл. VIII Всесоюз. симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул*. Новосибирск, 1990. С.67.
38. M.J.Bird, T.R.Lomer. *Acta Crystallogr. B*, **28**, 242 (1972)
39. T.R.Lomer, K.Perera. *Acta Crystallogr. B*, **30**, 2912 (1974)
40. T.R.Lomer, K.Perera. *Acta Crystallogr. B*, **30**, 2913 (1974)

41. H.Abied, D.Guillon, A.Skoulios, P.Weber, A.-M.Giroud-Godquin, J.C.Marchon. *Liquid Cryst.*, **2**, 269 (1987)
42. A.-M.Giroud-Godquin, J.C.Marchon, D.Guillon, A.Skoulios. *J. Phys. Lett. (Fr.)*, **45**, L681 (1984)
43. P.Maldivi, D.Guillon, A.-M.Giroud-Godquin, J.C.Marchon, H.Abied, H.Dexpert, A.Skoulios. *J. Chim. Phys. (Fr.)*, **86**, 1651 (1989)
44. A.-M.Giroud-Godquin, J.M.Latour, J.C.Marchon. *Inorg. Chem.*, **24**, 4452 (1985)
45. H.Abied, D.Guillon, A.Skoulios. *Cooloid Polim. Sci.*, **266**, 579 (1988)
46. G.S.Attard, P.R.Cullum. *Liquid Cryst.*, **8**, 299 (1990)
47. A.-M.Giroud-Godquin, J.C.Marchon, D.Guillon, A.Skoulios. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5502 (1986)
48. O.Poizat, D.P.Strommen, P.Maldivi, A.-M.Giroud-Godquin, J.C.Marchon. *Inorg. Chem.*, **29**, 4851 (1990)
49. P.Maldivi, A.-M.Giroud-Godquin, J.C.Marchon, D.Guillon, A.Skoulios. *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 552 (1989)
50. R.Y.Cayton, M.H.Chisholm, F.D.Darrington. *Angew. Chem.*, **29**, 1481 (1990)
51. F.Cukienik, P.Maldivi, A.-M.Giroud-Godquin, J.C.Marchon. *Liquid Cryst.*, **9**, 903 (1991)
52. B.J.Bulkin, R.K.Rose, A.Santoro. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **43**, 53 (1977)
53. K.Ohta, M.Yokoyama, S.Kusabayashi, H.Mikava. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 392 (1980)
54. A.-M.Giroud-Godquin, J.Billard. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **66**, 147 (1981)
55. A.-M.Giroud-Godquin, J.Billard. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **97**, 287 (1983)
56. K.Usha, K.Vijayan, B.K.Sadashiva. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **5**, 67 (1987)
57. K.Usha, K.Vijayan. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **174**, 39 (1989)
58. K.Usha, K.Vijayan, B.K.Sadashiva. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **201**, 13 (1991)
59. H.Sakashita, A.Nishitani, Y.Sumiya, H.Terauchi, K.Ohta, I.Yamamoto. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **163**, 211 (1988)
60. P.Terech, C.Chachaty, J.Guillard, A.-M.Giroud-Godquin. *J. Phys. (Fr.)*, **48**, 663 (1987)
61. A.-M.Giroud-Godquin, M.M.Gauthier, J.Sigaud, F.Hardouin, M.F.Achard. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **132**, 35 (1986)
62. K.Ohta, H.Ema, H.Muroki, I.Yamamoto, K.Matsuzaki. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **147**, 61 (1987)
63. S.Chandrasekhar, B.K.Sadashiva, B.S.Srikanta. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **151**, 93 (1987)
64. S.Chandrasekhar, B.K.Sadashiva, B.S.Srikanta. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **166**, 231 (1989)
65. S.Chandrasekhar, B.R.Ratna, B.K.Sadashiva, V.N.Raja. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **165**, 123 (1988)
66. B.Muhlberger, W.Haase. *Liquid Cryst.*, **5**, 251 (1989)
67. K.Ohta, O.Takenaka, H.Hasebe, Y.Morizumi, T.Fujimoto, I.Yamamoto. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **195**, 135 (1991)
68. C.Destrade, P.Foucher, H.Gasparoux, H.T.Nguen. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **106**, 121 (1984)
69. N.L.Morris, R.G.Zimmermann, G.B.Jameson, A.W.Dalziel, R.W.Reuss, R.G.Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2177 (1988)
70. K.Ohta, O.Takenaka, H.Hasebe, Y.Morizumi, T.Fujimoto, I.Yamamoto. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **195**, 123 (1991)
71. N.J.Thompson, G.W.Gray, J.W.Goodby, K.J.Toyne. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **200**, 109 (1991)
72. P.Styring, S.Tantrawong, D.R.Beattie, J.W.Goodby. *Liquid Cryst.*, **10**, 581 (1991)
73. A.-M.Giroud, U.T.Muller-Westerhoff. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **41**, 11 (1977)
74. A.-M.Giroud, A.Nazzal, U.T.Muller-Westerhoff. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **56**, 225 (1980)
75. U.T.Muller-Westerhoff, A.Nazzal, R.J.Cox, A.-M.Giroud. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **56**, 249 (1980)
76. M.Cotrait, J.Gaultier, C.Polycarpe, A.-M.Giroud, U.T.Mueller-Westerhoff. *Acta Crystallogr.*, **39**, 833 (1983)
77. U.T.Muller-Westerhoff, A.Nazzal, R.J.Cox, A.-M.Giroud. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 497 (1980)
78. K.L.Marshall, S.D.Jacobs. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **159**, 181 (1988)
79. K.Ohta, A.Takagi, H.Muroki, I.Yamamoto, K.Matsuzaki, T.Inabe, Y.Maruyama. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 883 (1986)
80. K.Ohta, A.Takagi, H.Muroki, I.Yamamoto, K.Matsuzaki. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **147**, 15 (1987)
81. K.Ohta, H.Hasebe, H.Ema, M.Moriya, T.Fujimoto, I.Yamamoto. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **208**, 21 (1991)
82. K.Ohta, H.Hasebe, M.Moriya, T.Fujimoto, I.Yamamoto. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **208**, 33 (1991)
83. H.Adams, N.A.Bailey, D.W.Bruce, R.Dhillon, D.A.Dunmur, S.E.Hunt, E.Lalinde, A.A.Maggs, R.Orr, P.Styring, M.S.Wragg, P.M.Maitlis. *Polyhedron*, **7**, 1861 (1988)
84. K.Ohta, H.Ema, I.Yamamoto, K.Matsuzaki. *Liquid Cryst.*, **3**, 1671 (1988)
85. K.Ohta, Y.Morizumi, H.Ema, T.Fujimoto, I.Yamamoto. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **208**, 55 (1991)
86. H.Adams, N.A.Bailey, D.W.Bruce, D.A.Dunmur, E.Lalinde, M.Marcos, C.Ridgway, A.J.Smith, P.Styring, P.M.Maitlis. *Liquid Cryst.*, **2**, 381 (1987)
87. И.В.Овчинников, Ю.Г.Галяметдинов, Г.И.Иванова, Л.М.Ягофарова. *Докл. АН СССР*, **276**, 126 (1984)
88. Ю.Г.Галяметдинов, И.Г.Бичкантаев, И.В.Овчинников. *Журн. общ. химии*, **58**, 1326 (1988)
89. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **36**, 642 (1991)
90. A.Roviello, A.Sirigu, P.Iannelli, A.Immirzi. *Liquid Cryst.*, **3**, 115 (1988)
91. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, А.И.Яновский, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **36**, 98 (1991)
92. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **35**, 699 (1990)
93. P.Iannelli, A.Immirzi, U.Caruso, A.Roviello, A.Sirigu. *Acta Crystallogr. C*, **45**, 879 (1989)
94. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.Г.Бичкантаев, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **36**, 389 (1991)
95. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **33**, 111 (1983)
96. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Коорд. химия*, **16**, 490 (1990)
97. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Р.Г.Герр, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **34**, 122 (1989)
98. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **35**, 693 (1990)
99. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **34**, 353 (1989)
100. V.J.Nathway, P.G.Hodgson. *J.Inorg. and Nucl. Chem.*, **35**, 4071 (1973)
101. О.С.Филипенко, Л.О.Атовмян, Б.Л.Тарнопольский, Э.Ш.Сафина. *Журн. структ. химии*, **29**, 80 (1989)
102. В.И.Пономарев, О.С.Филипенко, Л.О.Атовмян. *Докл. АН СССР*, **246**, 321 (1979)
103. T.Sogo, V.Romero, A.Sousa. *Z.Naturforsch.*, **43b**, 611 (1988)
104. И.Г.Бичкантаев, А.П.Полищук, И.В.Овчинников. *Журн. структ. химии*, **28**, 157 (1987)
105. И.Г.Бичкантаев, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Журн. структ. химии*, **28**, 61 (1987)
106. J.D.Bernal, D.Crowfoot. *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 1032 (1933)
107. П.М.Зоркий, В.К.Бельский. В кн. *Современные проблемы физической химии. Вып.4*. Изд-во МГУ, Москва, 1970. С.397
108. А.П.Полищук, Т.В.Тимофеева, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков. *Кристаллография*, **29**, 931 (1984)
109. А.П.Полищук, Т.В.Тимофеева, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков. В кн. *Тез. докл. Ч.2*. Новосибирск, 1990. С.59
110. M.Ghedini, S.Armentano, R.Bartolino, G.Torquati, F.Rustichelli. *Solid State Commun.*, **64**, 1191 (1987)
111. S.Yamada, K.Yamanouchi. *Bul. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2543 (1969)

112. S.Yamada, A.Takeuchi. *Coord. Chem. Rev.*, **43**, 187 (1982)
113. Ю.Н.Кукушкин, Н.С.Палина, В.Н.Яковлев. *Коорд. химия*, **11**, 579 (1985)
114. E.Ernst, M.O'Connor, R.Holm. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6104 (1961)
115. Г.В.Панова, Н.К.Викулова, В.М.Потапов. *Успехи химии*, **49**, 1234 (1980)
116. R.F.Bryan, P.Hartley. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **62**, 259 (1990)
117. Ю.В.Зефилов, П.М.Зоркий. *Журн. структ. химии*, **15**, 118 (1974)
118. L.Pauling. In *The nature of the chemical bond*. Cornell Univ. Press, New York, 1960. P.260
119. Ю.Г.Галяметдинов, Г.И.Иванова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, (9), 1997 (1989)
120. M.Dvolaitzky, F.Poldy, C.C.Taupin. *Phys. Lett. A.*, **45**, 445
121. J.A.Murphy, J.W.Doane, L.J.Hgu, D.L.Fishel. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **22**, 133 (1973)
122. U.Caruso, A.Roviello, A.Sirigu. *Liquid Cryst.*, **7**, 421 (1990)
123. U.Caruso, A.Roviello, A.Sirigu. *Liquid Cryst.*, **7**, 431 (1990)
124. M.Kuhnert-Brandstatter, D.Seidel. *Microchim. acta*, **1**, 243 (1982)
125. A.P.Polishchuk, V.I.Kulishov, T.V.Timofeeva, M.Yu.Antipin, Yu.T.Struchkov. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **128**, 367 (1985)
126. M.Marcos, P.Romero, J.L.Serrano, J.Barbera, A.M.Levelut. *Liquid Cryst.*, **7**, 251 (1990)
127. D.Demus, L.Richter. *Textures of Liquid Crystals (Verlag Chemie)*. (1978)
128. N.Hoshino, H.Murakami, Y.Matsunaga, T.Inabe, Y.Maruyama. *Inorg. Chem.*, **29**, 1177 (1990)
129. E.Bui, J.P.Bayle, F.Perez, L.Liebert, J.Courtieu. *Liquid Cryst.*, **8**, 513 (1990)
130. Ю.Г.Галяметдинов, И.Г.Иванова, И.В.Овчинников. *Журн. общ. химии*, **54**, 2796 (1984)
131. J.I.Serrano, P.Pomero, M.Marcos, P.J.Alonso. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 859 (1990)
132. Ю.Г.Галяметдинов, И.Г.Иванова, И.В.Овчинников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, (9), 1931 (1989)
133. R.Paschke, D.Balkow, U.Baumeister, H.Hartung, J.R.Chipperfield, A.B.Blake, P.G.Nelson, G.W.Gray. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **188**, 105 (1990)
134. M.Chedini, M.Longeri, R.Bartolino. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **84**, 207 (1982)
135. M.Chedini, S.Licoccia, S.Armentano, R.Bartolino. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **108**, 269 (1984)
136. M.Chedini, S.Armentano, R.Bartolino, F.Rustichelli, G.Torquati, N.Kirov, M.Petrov. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **151**, 75 (1987)
137. C.C.Versace, R.Bartolino, M.Chedini, F.Neve, S.Armentano, M.Petrov, N.Kirov. *Liquid Cryst.*, **8**, 481 (1990)
138. Y.Galerie. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **165**, 180 (1988)
139. G.R.Luckhurst, C.Zannoni, P.L.Notdio, U.Segre. *Molec. Phys.*, **30**, 1345 (1975)
140. N.Hoshino, H.Hasegawa, Y.Matsunaga. *Liquid Cryst.*, **9**, 267 (1991)
141. J.Barbera, P.Espinet, E.Lalinde, M.Marcos, J.L.Serrano. *Liquid Cryst.*, **2**, 833 (1987)
142. M.A.Ciriano, P.Espinet, E.Lalinde, M.B.Ros, J.L.Serrano. *J. Mol. Struct.*, **196**, 327 (1989)
143. M.Marcos, M.B.Ros, J.L.Serrano. *Liquid Cryst.*, **8**, 1129 (1988)
144. M.B.Ros, N.Ruiz, J.L.Serrano, P.Espinet. *Liquid Cryst.*, **9**, 77 (1991)
145. P.Espinet, E.Lalinde, M.Marcos, J.Perez, J.L.Serrano. *Organometallics*, **9**, 555 (1990)
146. P.Espinet, J.L.Extbarria, M.Marcos, J.Perez, A.Remon, J.L.Serrano. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1065 (1989)
147. C.Piechocki, J.Simon, A.Skoulios, D.Guillon, P.Weber. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5245 (1982)
148. D.Guillon, A.Skoulios, C.Piechocki, J.Simon, P.Weber. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **100**, 275 (1983)
149. J.J.Andre, M.Bernard, C.Piechocki, J.Simon. *J. Phys. Chem.*, **90**, 1327 (1986)
150. D.Leliere, M.A.Petit, J.Simon. *Liquid Cryst.*, **4**, 707 (1989)
151. J.F.Van der Pol, E.Neeleman, J.W.Zwikker, R.J.M.Nolte, W.Drenth, J.Aerts, R.Visser, S.J.Picken. *Liquid Cryst.*, **6**, 577 (1989)
152. C.J.Brown. *J. Chem. Soc. A.*, 2488 (1968)
153. B.Honigmann, H.V.Lenne, R.Schrodel. *Z. Kristallogr.*, **122**, 185 (1965)
154. C.R.Safinya, K.S.Liang, W.A.Varady. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1172 (1984)
155. A.M.Levelut, F.Hardouin, H.Gasparoux. *J. Phys. (Fr.)*, **42**, 147 (1981)
156. J.L.Peterson, C.S.Schramm, D.R.Stojakovic, B.M.Hoffman, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 286 (1977)
157. V.Walatka, J.H.Perlstein. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **15**, 269 (1971)
158. W.J.Siemons, P.E.Bierstedt, G.Kepler. *J. Chem. Phys.*, **39**, 3523 (1963)
159. H.R.Zeller, A.Beck. *J. Chem. Phys. Solids*, **35**, 77 (1974)
160. I.Cho, Y.Lim. *Chem. Lett.*, 2107 (1987)
161. K.Ohta, T.Watanabe, S.Tanaka, T.Fujimoto, I.Yamamoto, P.Bas-soul, N.Kucharczyk, J.Simon. *Liquid Cryst.*, **10**, 357 (1991)
162. D.Guillon, P.Weber, A.Skoulios, C.Piechocki, J.Simon. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **130**, 223 (1985)
163. M.J.Cook, M.F.Daniel, K.J.Harrison, N.B.McKeown, A.J.Thomson. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1086 (1987)
164. M.J.Cook, A.J.Dunn, S.D.Howe, A.J.Thomson, K.J.Harrison. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, 2453 (1988)
165. C.Sirlin, L.Bosio, J.Simon, V.Ahsen, E.Yilmazer, O.Bekaroglu. *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 362 (1987)
166. C.Piechocki, J.Simon, J.J.Andre, D.Guillon, P.Petit, A.Skoulios, P.Weber. *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 124 (1985)
167. F.Castaneda, C.Piechocki, V.Plichon, J.Simon, J.Vaxiviere. *Electrochim. acta*, **31**, 131 (1986)
168. Z.Belarbi, M.Maitrot, K.Ohta, J.Simon, J.J.Andre, P.Petit. *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 400 (1988)
169. Z.Belarbi, C.Sirlin, J.Simon, J.J.Andre. *J. Phys. Chem.*, **93**, 8105 (1989)
170. C.Sirlin, L.Bosio, J.Simon. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 379 (1987)
171. C.Sirlin, L.Bosio, J.Simon. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 236 (1988)
172. C.Sirlin, L.Bosio, J.Simon. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **155**, 231 (1988)
173. C.Piechocki, J.C.Boulou, J.Simon. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **149**, 115 (1987)
174. P.Weber, D.Guillon, A.Skoulios. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2242 (1987)
175. K.Ohta, T.Watanabe, T.Fujimoto, Y.Yamamoto. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1611 (1989)
176. K.Ohta, H.Hasebe, H.Ema, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1610 (1989)
177. K.Ohta, T.Watanabe, H.Hasebe, Y.Morizumi, T.Fujimoto, I.Yamamoto. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **196**, 13 (1991)
178. J.Malthete, J.Billard. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **34**, 117 (1976)
179. C.Eaborn. *J. Chem. Soc.*, 149 (1952)
180. C.Eaborn, N.H.Hartshorne. *J. Chem. Soc.*, 549 (1955)
181. J.Bhatt, B.M.Fung, K.M.Nicholas, C.D.Poon. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1439 (1988)
182. M.A.Khan, J.C.Bhatt, B.M.Fung, K.M.Nicholas, E.Wachtel. *Liquid Cryst.*, **5**, 285 (1989)
183. G.V.Vani. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **99**, 21 (1983)
184. W.Naase, H.Paulus, R.Pendzialek. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **100**, 21 (1983)
185. S.Sinton, A.Pines. *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 263 (1980)
186. E.A.Seibold, L.E.Sutton. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1967 (1955)
187. А.П.Полищук, Т.В.Тимофеева, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **37**, 705 (1992)
188. Л.И.Минеев, И.И.Сушкин, Т.Е.Калиникова. В кн. *Жидкие кристаллы. Межвуз. сб. научн. тр.* Изд-во ИГУ, Иваново, 1987. С.38
189. P.Singh, M.D.Raush, R.W.Lenz. *Liquid Cryst.*, **9**, 19 (1991)
190. J.D.Bunning, J.E.Lydon, C.Eaborn, P.H.Jaksen, J.W.Goodby, G.W.Gray. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 713 (1982)
191. L.Parkanyi, G.Bocelli. *Cryst. Struct. Commun.*, **7**, 335 (1978)
192. N.H.Buttrus, C.Eaborn, P.B.Hitchcock, A.K.Saxena. *J. Organomet. Chem.*, **248**, 291 (1985)
193. N.H.Buttrus, C.Eaborn, P.B.Hitchcock, P.D.Lickis. *J. Organomet. Chem.*, **302**, 159 (1986)
194. Н.Н.Макарова, Н.Н.Кузьмин, Ю.К.Годовский, Е.А.Матухина. *Докл. АН СССР*, **300**, 372 (1988)

195. А.П.Полищук, Н.Н.Макарова, М.Ю.Антипин, О.Д.Лаврентович, Н.А.Головина, Г.А.Пучковская, Ю.К.Годовский. *Кристаллография*, **35**, 446 (1990)
196. А.П.Полищук, Н.Н.Макарова, Т.В.Тимофеева, Н.Н.Макарова, Н.А.Головина, Ю.Т.Стручков. *Кристаллография*, **35**, 452 (1990)
197. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Т.В.Тимофеева, В.А.Одинец, А.А.Жданов. *Кристаллография*, **36**, 92 (1991)
198. В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, И.В.Карпова, *Журн. структ. химии*, **26**, 125 (1985)
199. W.Clegg. *Acta Crystallogr. C*, **39**, 901 (1983)
200. J.Bouligand. *J. Physique*, **41**, 1307 (1980)
201. F.Livolautf, J.Bouligand. *J. Physique*, **47**, 1813 (1986)
202. H.Finkelmann, G.Rehage. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 859 (1982)
203. S.Diele, B.Hisgen, B.Reck, H.Ringsdorf. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 267 (1986)
204. Yu.K.Godovsky, N.N.Makarova, V.S.Papkov, N.N.Kuzmin. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **6**, 797 (1985)
205. И.Л.Дубчак, А.И.Перцин, А.А.Жданов. *Высокомолекуляр. Соед.*, **29A**, 567 (1987)
206. F.-H.Kreuzer. *Proceedings 11. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, 5 (1981)
207. F.-H.Kreuzer, D.Andrejowski, W.Haas, N.Haberle, G.Riepl, P.Spes. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **199**, 345 (1991)
208. T.V.Timofeeva, I.L.Dubchak, V.G.Dashevsky, Yu.T.Struchkov. *Polyhedron*, **3**, 1109 (1984)
209. D.R.R.Everitt, C.M.Care, R.M.Wood. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **153**, 55 (1987)
210. R.D.C.Richards, W.D.Hawthorn, J.S.Hill, R.L.Grane, R.J.Linville. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 95 (1990)
211. T.J.Bunning, H.E.Klei, E.T.Samulski, *Liquid Cryst.*, **10**, 445 (1991)

THE LIQUID-CRYSTALLINE PHASES CONTAINING METALL

A.P.Polishuk, T.V.Timofeeva

Institute of Physics Ukrainian Academy of Sciences

46 prosp. Nauki, 252028 GSP-650, Kiev, Ukraina

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

28 Vavilov st., 117813 Moscow, Russian Federation

The data about synthesis, structural studies and liquid-crystalline properties are reviewed for a wide series of the ionic, coordinative, organometallic and organoelement compounds. The compounds described are new ones in the chemistry of the liquid-crystalline materials. The potential possibilities of their application are described.

Bibliography – 211 references.

Received ??? 1993