

УДК 548.31:544.25:547-316:537.635

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА Cu(II) С β -ЕНАМИНОКЕТОНОМ

© 2023 г. О. А. Туранова^{1, *}, А. Т. Губайдуллин², А. А. Суханов¹, Е. Н. Фролова¹, В. Н. Ковганко³,
А. Ф. Сайфина², А. Н. Туранов¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

³Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

*e-mail: lightur@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 06.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса исследована структура и магнитные свойства монокристалла *бис*-{1-[4-(4-пентилоксибензоилокси)фенил]-3-амил-1-амино-проп-1-ен-3-оната}меди(II), проявляющего нематический мезоморфизм.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, электронный парамагнитный резонанс, жидкий кристалл, β -енаминокетон, Cu(II)

DOI: 10.31857/S0132344X22600588, **EDN:** NHHPOB

Металломезогенами являются жидкие кристаллы (ЖК), состоящие из координационных соединений. Наличие иона металла приводит к интересным комбинациям физических свойств, характерных как для соединений металлов (электрических, магнитных, оптических), так и для жидких кристаллов (сочетание текучести и анизотропии). Способность металломезогенов к самосборке в надмолекулярные структуры и отклику на слабые внешние воздействия делает их перспективными материалами в электронике. Металломезогены используются в качестве многофункциональных материалов, поскольку они могут сочетать жидкокристаллическое состояние с фото- и электролюминесценцией, что делает их перспективными для оптоэлектроники, энергетики, биомедицины [1, 2]. Важной задачей молекулярного дизайна металломезогенов является установление взаимосвязи структуры и жидкокристаллических свойств. При этом необходимо учитывать влияние иона металла на геометрию хелатного узла, которая определяет не только физические, но и жидкокристаллические свойства [3]. Наиболее информативным методом определения структуры является рентгеноструктурный анализ (РСА), поскольку кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой дифрак-

ционную решетку для рентгеновских лучей. Также получение достоверных данных о строении ближайшего окружения иона металла в комплексном соединении и о конформации хелатного узла возможно методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Сочетание РСА и ЭПР дает наиболее точную и достоверную структурную информацию о координационных соединениях.

Ранее получен гомологический ряд (C_3H_7- C_9H_{19}) жидкокристаллических комплексов *бис*-{1-[4-(4-алкилоксибензоилокси)фенил]-3-амил-1-амино-проп-1-ен-3-оната}меди(II) [4]. Показано, что наличие сложноэфирной группы в лигандах этого ряда приводит к снижению температуры плавления и увеличению ширины нематической мезофазы по сравнению с их бифенильными аналогами. Методом спектроскопии ЭПР изучены аморфные порошки, ориентированные расплавы и растворы данных соединений в толуоле ($g_x = g_y = 2.039 \pm 0.005$; $g_z = 2.205 \pm 0.005$; $A_x = A_y = 40 \pm 5$ МГц; $A_z = 490 \pm 10$ МГц). Установлено плоскоквадратное строение хелатного узла этих комплексов, которое позволяет формироваться жидкокристаллической текстуре [5]. В настоящей работе методами ЭПР и РСА исследована структура комплекса *бис*-{1-[4-(4-пентилоксибензоилок-

си)фенил]-3-амил-1-амино-проп-1-ен-3-оната}медди(II) (I), демонстрирующего нематический мезоморфизм Cr 128 N 209 I. Также приведены

структура комплекса I и параметры его спектров ЭПР в монокристалле. Комплекс меди(II) I представлен на схеме 1.

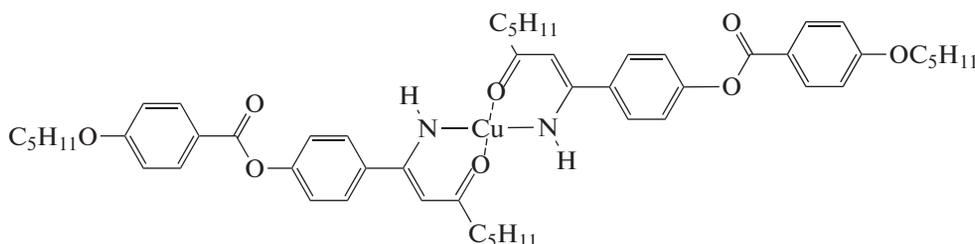


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс I синтезирован по методике [4]. Монокристалл указанного комплекса получен медленным выпариванием раствора комплекса из смеси растворителей CH_2Cl_2 : (1,4-диоксан) : $\text{EtOH} = 1 : 2 : 1$ в течение 14 сут. Пластинчатые кристаллы светло-зеленого цвета отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали на воздухе.

Найдено, %: C 68.68; H 7.00; N 3.02.

Для $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}$

вычислено, %: C 68.72; H 7.05; N 3.08.

РСА монокристалла I выполнен на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker Smart Apex II CCD (MoK_α , графитовый монохроматор, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование) при температуре 296 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены по программе APEX2 [6]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов) с использованием программы SHELXL [7]. Координаты атомов водорода гидроксильной группы выявлены из разностных кривых электронной плотности, координаты остальных атомов водорода установлены на основе стереохимических критериев и уточнены по соответствующим моделям “наездника”. Все расчеты проведены на персональном компьютере с использованием программы WinGX [8]. Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с использованием программ PLATON [9] и Mercury [10]. Кристаллографические характеристики, параметры экспериментов и уточнения структуры приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для комплекса I депонирован в Кембриджском

банке кристаллографических данных (CCDC № 2211696; www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

ЭПР спектры записывали в X диапазоне при температуре 300 К на спектрометре EMX/plus Bruker. Для изучения угловой зависимости использовали программируемый гониометр ER 218PG1 Bruker. Анализ спектров выполнен в пакете программ Easyspin [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСА комплекс I образует пластинчатые кристаллы (рис. 1а), структура расшифрована и уточнена в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Две молекулы комплекса находятся в частных положениях триклинной элементарной ячейки — центрах симметрии, так что независимыми оказываются две половинки молекул. Комплексы имеют плоско-квадратное строение хелатного узла, определяющее их мезоморфные свойства (рис. 1б). Ионы меди координированы двумя атомами азота и двумя атомами кислорода от двух лигандов, т.е. донорное окружение $\text{N}(2)\text{O}(2)$, расстояния от атомов меди до атомов кислорода и азота в молекулах А и В равны: $\text{N}(1\text{A})\text{—Cu}(1\text{A})$ 1.894(4), $\text{O}(3\text{A})\text{—Cu}(1\text{A})$ 1.914(3), $\text{N}(1\text{B})\text{—Cu}(1\text{B})$ 1.878(4), $\text{O}(3\text{B})\text{Cu}(1\text{B})$ 1.932(3) \AA .

Геометрия двух молекулярных комплексов заметно различается, в первую очередь, это связано с различным разворотом ароматических циклов в молекулах и конформацией алкильных заместителей. Условное наложение двух молекул комплекса друг на друга показано на рис. 2.

Основную структуроформирующую роль в кристаллах соединения I выполняют неклассические водородные связи типа $\text{C—H}\dots\text{O}$ и электронные контакты $\text{C—H}\dots\pi$ с участием ароматических фрагментов молекул, параметры взаимодействий приведены в табл. 2. Отметим, что NH-группы молекул комплекса не принимают участия в каких-либо взаимодействиях, по-видимому, из-за

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали уточнения структуры комплекса I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{52}H_{64}N_2O_8Cu$
Форма кристаллов	Призматическая
M	908.59
Температура, К	296(2)
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
Размер кристалла	$0.02 \times 0.33 \times 0.70$ мм
Z, Z'	2, 1
$a, \text{Å}$	9.789(3)
$b, \text{Å}$	11.247(4)
$c, \text{Å}$	22.412(8)
α , град	81.381(4)
β , град	88.377(4)
γ , град	84.890(5)
$V, \text{Å}^3$	2429.7(14)
$F(000)$	966
ρ (выч), г/см ³	1.242
μ , мм ⁻¹	5.04
Интервал углов θ , град	$1.930 \leq \theta \leq 27.946$
Измерено отражений (R_{int})	19346 (0.0535)
Число независимых рефлексов	10594
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4393
Число уточняемых параметров	555/12
R_1/wR_2 (отражения с $I > 2\sigma(I)$)	0.0729/0.1758
R_1/wR_2 (по всем отражениям)	0.1791/0.2271
GOOF по F^2	0.969
Остаточная электронная плотность (max/min), (e Å ⁻³)	0.707/–0.520

стерических ограничений. Благодаря центросимметричному расположению молекул комплекса Cu(II) в кристалле все образуемые межмолекулярные взаимодействия оказываются идентичными с обеих сторон вытянутой молекулы, так что реализация множественных контактов ароматических фрагментов С–Н...л (с расстояниями Н...Сg (центр цикла) в диапазоне значений 2.60–3.00 Å) (рис. 3а) приводит к связыванию молекул друг с другом в бесконечную цепочку вдоль кристаллографического направления 0a (рис. 3а). При этом водородные связи между молекулами типа С–Н...О соединяют подобные цепочки в двумерные супрамолекулярные мотивы – слои Н-свя-

занных молекул, располагающиеся параллельно кристаллографической плоскости 0ab (рис. 3б).

В целом упаковка молекул в кристалле комплекса I представляет собой параллельную укладку описанных выше супрамолекулярных 2D-структур вдоль кристаллографического направления 0c (рис. 3в). При такой упаковке не достигается высокая плотность – рассчитанный коэффициент упаковки Китайгородского равен 0.641, что оказывается ниже значений, характерных для кристаллов органических соединений (0.65–0.75), хотя общий размер пустот в кристалле, потенциально доступных для растворителя, оказывается не столь высоким и равен 65.9 Å³. Интересно отметить, что

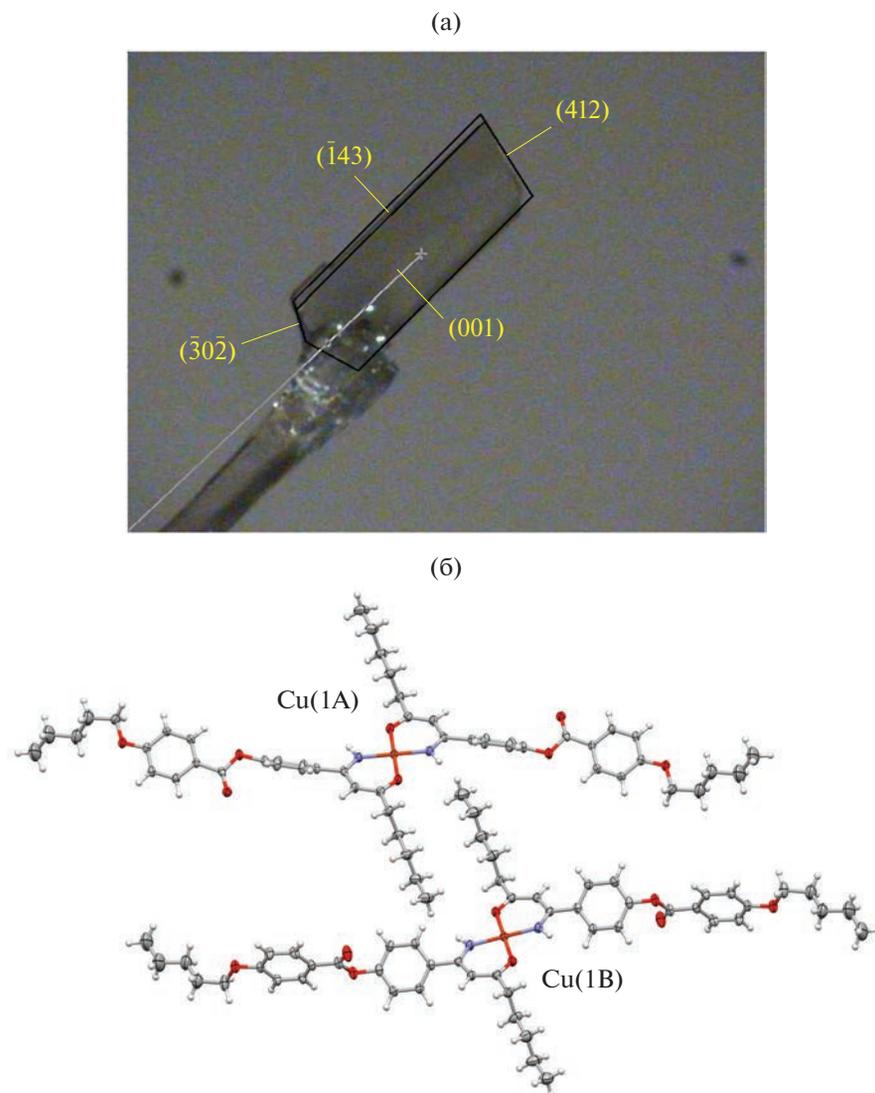


Рис. 1. Фотография монокристалла комплекса I и индексы Миллера основных его граней (а); геометрия молекулярных комплексов в кристалле (б). Неводородные атомы представлены вероятностными эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 30\%$), атомы водорода – сферами произвольного радиуса.

две независимые молекулы, заметно различающиеся своей геометрией, образуют в кристаллах отдельные слои (рис. 4), а наибольшая по площади грань пластинчатого монокристалла совпадает с кристаллографической плоскостью (001) (рис. 1а), в которой располагаются концевые фрагменты алкильных цепочек. Таким образом данная поверхность должна проявлять заметные гидрофобные свойства, а сам кристалл обладать заметной анизотропией физических свойств.

Подтверждение существенной анизотропии магнитных свойств кристаллов было получено методом ЭПР. На рис. 5 представлены угловые зависимости экспериментальных спектров для двух ориентаций кристалла при 300 К. Анализ интегральной интенсивности спектров ЭПР позволяет

сделать вывод о существовании в кристалле магнитной анизотропии типа “легкая ось”, лежащей в плоскости $0ab$ элементарной ячейки монокристалла. При параллельной ориентации этой оси вдоль магнитного поля спектрометра наблюдается не только “схлопывание” спектра в одну линию, но и возрастание интегральной интенсивности сигнала (рис. 5в).

Наблюдаемые угловые зависимости формы линии ЭПР могут быть интерпретированы в рамках модели слабо взаимодействующих цепочек спинов $S = 1/2$ с учетом однородного взаимодействия Дзялошинского–Мории и анизотропного зеемановского взаимодействия [12, 13].

При этом доминирующий параметр обменной связи J у близко расположенных (4.89 \AA) ионов

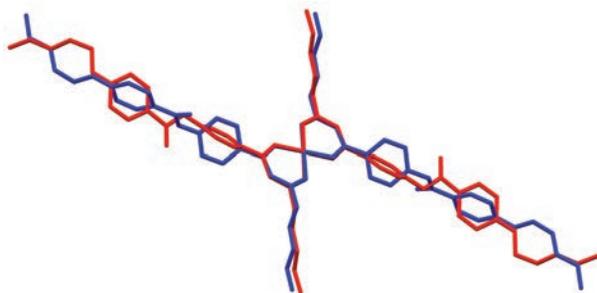


Рис. 2. Условное наложение двух молекул комплекса I (две симметрически независимые молекулы показаны разным цветом, атомы водорода не показаны).

меди вдоль оси $0a$, вероятно, не превышает величины ~ 2.8 K [14, 15]. Обменная связь между ионами из разных цепочек J' должна быть существенно

меньше: $J'/J < 0.01$ [13, 16]. Моделирование спектров, к сожалению, не приводит к однозначному определению параметров обменного взаимодей-

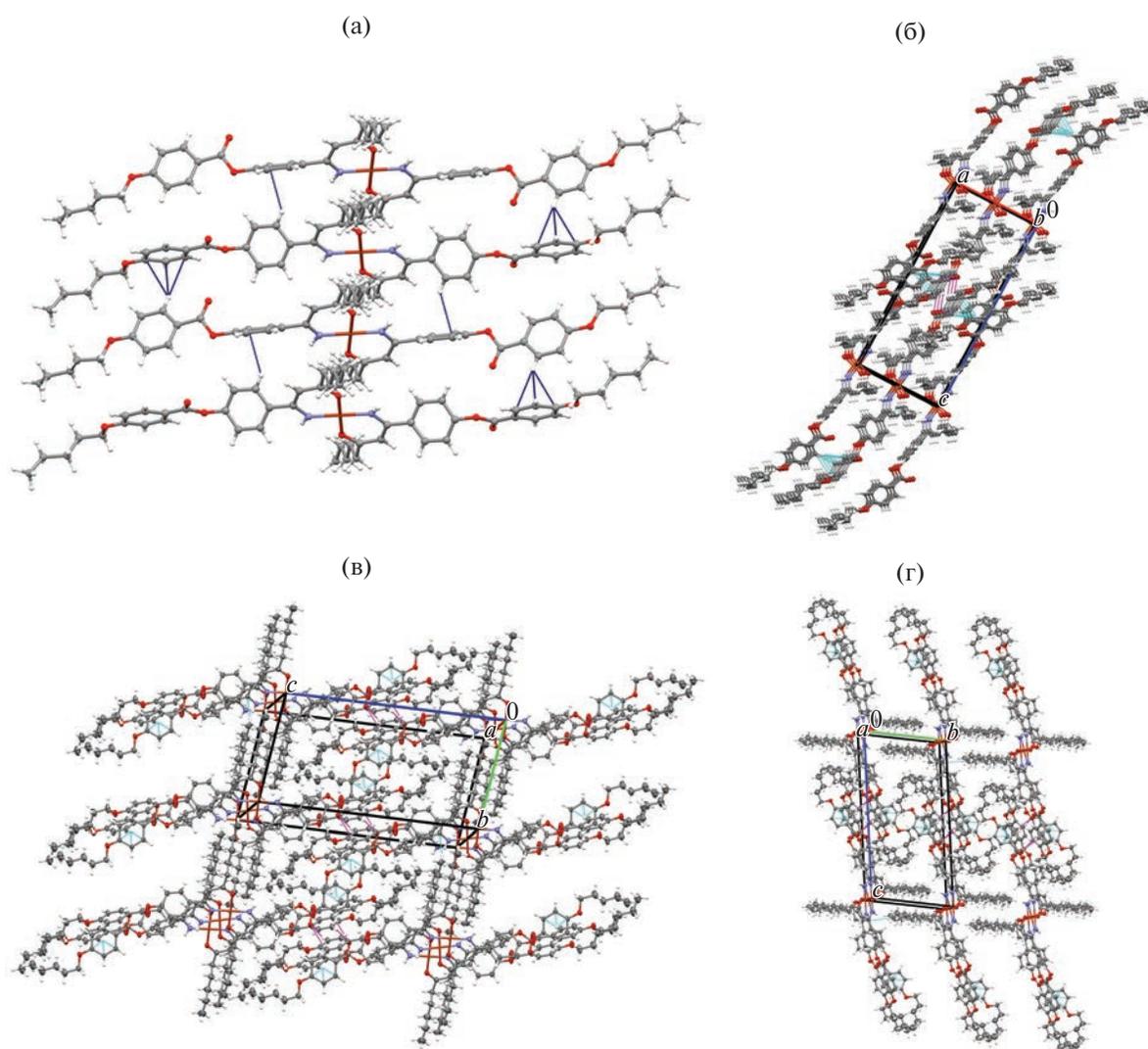


Рис. 3. Несколько проекций системы межмолекулярных водородных связей типа C–H...O (пунктиры сиреневого цвета) и контактов C–N...л (пунктиры синего и голубого цветов) в кристалле Cu(II): вид вдоль кристаллографического направления $0a$ (а, в), вид вдоль направления $0b$ (б).

Таблица 2. Геометрические параметры межмолекулярных взаимодействий в кристаллах комплекса I*

Контакт D–H…A	Расстояние, Å			Угол D–H…A, град
	D–H	H…A	D…A	
C(18B)–H(18B)…O(15A) ⁱ	0.93	2.59	3.493(6)	165
C(21A)–H(210)…O(15A) ⁱⁱ	0.93	2.57	3.406(6)	149
Контакт C–H…π, (Cg-центр тяжести цикла)	Расстояние, Å		Угол C–H…Cg, град	
	H…Cg	C…Cg		
C(14A)–H(14A)…Cg(C(9B)–C(14B)) ⁱⁱⁱ	2.76	2.72	155	
C(21B)–H(211)…Cg(C(16A)–C(21A)) ^{iv}	2.60	2.58	153	

* Коды симметрии: ⁱ 1 – x, 1 – y, 1 – z; ⁱⁱ 1 – x, –y, 1 – z; ⁱⁱⁱ x, –1 + y, z; ^{iv} –1 + x, 1 + y, z.

ствия. Для более глубокого понимания свойств системы потребуются измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов.

Тем не менее в результате согласования экспериментальных и рассчитанных спектров установлены параметры, характеризующие симметрию ближайшего окружения иона меди в кристаллической упаковке: $g_x = g_y = 2.045 \pm 0.005$, $g_z = 2.180 \pm 0.005$, $A_x = A_y = 30 \pm 5$ МГц, $A_z = 360 \pm 10$ МГц (рис. 6). Они характерны для иона меди в плоскоквадратном окружении [5, 17]. Полученное значение анизотропии g -фактора для кристалла 0.135 хорошо согласуется с $\Delta g = 0.130–0.142$ для ранее исследованных порошков этих соединений [5]. Уменьшение A_z в монокристалле по сравнению с

его величиной в неупорядоченных средах может быть вызвано отклонением комплекса от планарной структуры. Уширение линий ЭПР, вызванное диполь-дипольными и обменными взаимодействиями в монокристалле, к сожалению, не позволили пока достоверно разделить два типа центров меди, которые определены методом РСА.

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа установлена структура *bis*-{1-[4-(4-пентилоксибензоилокси)фенил]-3-амил-1-амино-проп-1-ен-3-оната}меди (II), описаны его кристаллографические характеристики, а на основе спектров ЭПР получены магнитные параметры ближайшего окружения иона Cu(II).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

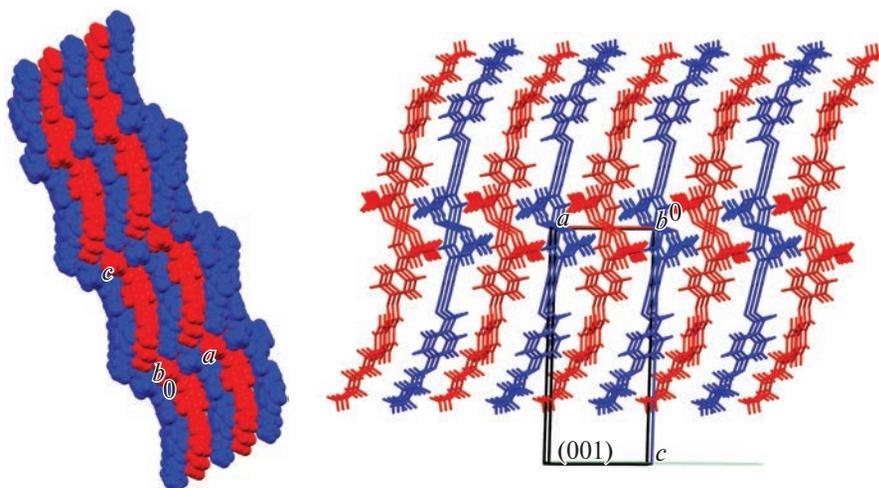


Рис. 4. Две проекции упаковки молекул комплекса I в кристалле, две независимые молекулы показаны различным цветом. Плоскость (001) показана зеленым цветом.

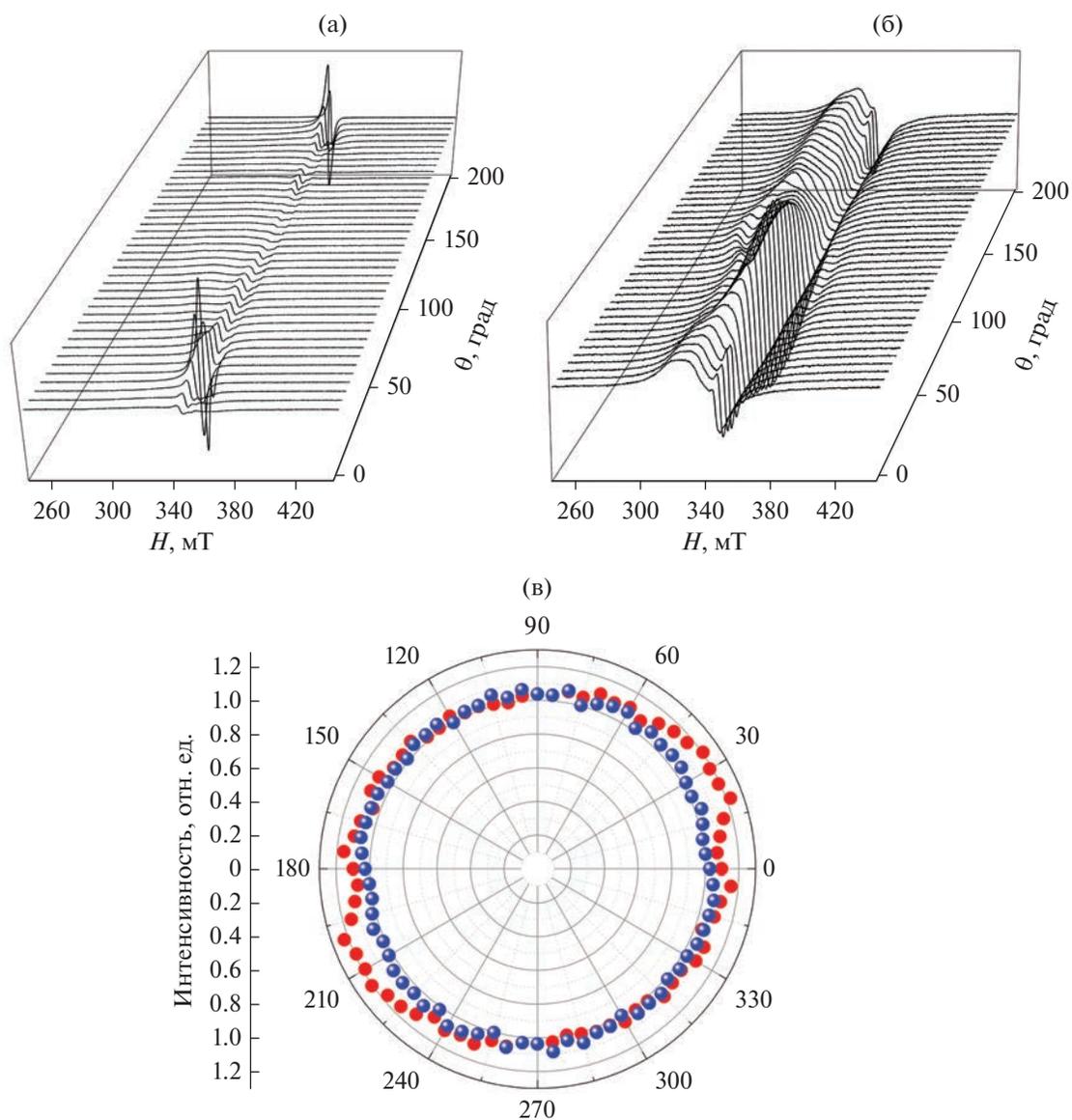


Рис. 5. Угловые зависимости спектров ЭПР монокристалла при ориентации магнитного поля H параллельно кристаллографической плоскости $0ab$ (а) и во взаимно перпендикулярной плоскости (б), а также диаграмма угловой зависимости интегральной интенсивности спектров для обоих вариантов ориентации кристалла (в).

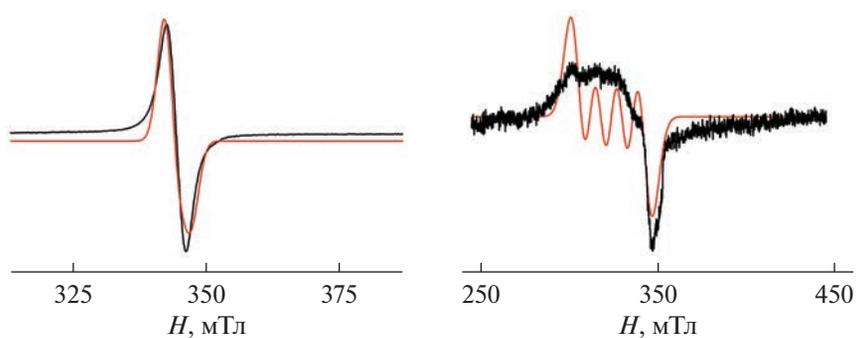


Рис. 6. Экспериментальные (черные линии) и рассчитанные (красные линии) спектры ЭПР для двух взаимно перпендикулярных ориентаций кристалла при ориентации магнитного поля H параллельно кристаллографической плоскости $0ab$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metallomesogens: Synthesis, Properties, and Applications* / Ed. Serrano J.L. N.Y.: Wiley VCH Verlag GmbH, 1996. 498 p.
2. *Cuerva C., Cano M., Lodeiro C.* // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. № 20. P. 12966.
3. *Torroba J., Bruce D.W.* // *Comprehensive Inorganic Chemistry II* / Eds. Reedijk J., Poepelmeier K. Elsevier Ltd., 2013. V. 8. P. 837.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00824-X>
4. *Kauhanka U.M., Kauhanka M.M.* // *Liquid Crystals.* 2006. V. 33. № 2. P. 213.
<https://doi.org/10.1080/02678290500429638>
5. *Ковганко В.Н., Ковганко Н.Н., Туранова О.А. и др.* // *Коорд. химия.* 2010. Т. 36. № 4. С. 289.
6. APEX2 (version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (version 7.31A), Bruker Advanced X-ray Solutions. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2006.
7. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
8. *Farrugia L.J.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. V. 32. P. 837.
<https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>
9. *Spek A.L.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2003. V. 36. P. 7.
<https://doi.org/10.1107/S0021889802022112>
10. *Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. V. 39. P. 453.
<https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>
11. *Stoll S., Schweiger A.* // *J. Magn. Reson.* 2006. V. 178. № 1. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>
12. *Zakharov D., Krug von Nidda H.-A., Eremin M. et al.* // *Quantum Magnetism* / Eds. Bernard B., Imry Y., Sawatzky G., Stamp P.C.E., Springer Science; Business Media B.V. 2008. P. 193.
https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8512-3_14
13. *Hoffmann S.K., Hilczer W., Goslar J.* // *Appl. Magn. Reson.* 1994. Vol. 7. P. 289.
<https://doi.org/10.1007/BF03162617>
14. *Tarasenko R., Orendacova A., Cizmar E. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. P. 174401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.174401>
15. *Voronkova V., Galeev R., Korobchenko L. et al.* // *Appl. Magn. Reson.* 2005. V. 28. P. 297.
<https://doi.org/10.1007/BF03166763>
16. *Sengupta P., Batista C.D., McDonald R.D. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 060409(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.060409>
17. *Yokoi H., Addison A.W.* // *Inorg. Chem.* 1977. V. 16. № 6. P. 1341.
<https://doi.org/10.1021/ic50172a018>