

Краткое сообщение

УДК 544.016, 543.421

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.4.94

МЕТАЛЛОМЕЗОГЕНЫ: КАЗАНСКАЯ ШКОЛА

**Юрий Геннадьевич Галяметдинов^{1,2}, Наталья Михайловна Селиванова^{1*},
Андрей Александрович Князев¹**

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского,
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия,

*Адрес для переписки: natsel@mail.ru

Аннотация. Представлен краткий обзор развития исследований металломезогенов Казанской школы химиков и физиков. Рассмотрены основные достижения в данной области, включая пионерские работы по синтезу новых соединений и исследованию их физико-химических, магнитных и оптических свойств. Освещены перспективы практического приложения металломезогенов в молекулярной электронике, биомедицине и нанотехнологиях.

Ключевые слова: металломезогены, лиотропные жидкие кристаллы, термотропные жидкие кристаллы, лантаноиды, квантовые точки

Для цитирования: Галяметдинов Ю. Г., Селиванова Н. М., Князев А. А. Металломезогены: Казанская школа // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2021. Т. 21, № 4. С. 94–98. DOI: 10/18083/LCAppl.2021.4.94.

Short communication

METALLOMESOGENS OF KAZAN SCHOOL

Yuriy G. Galyametdinov^{1,2}, Natal'ya M. Selivanova^{1*}, Andrey A. Knyazev¹

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

²Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, 420029, Russia

*Corresponding author: natsel@mail.ru

Abstract. A brief overview of the development of research on metallomesogens of the Kazan school of chemists and physicists is presented. The main achievements in this field are described, including an innovative work on the synthesis of new compounds and the study of their physicochemical, magnetic and optical properties. New prospects for the practical application of metallomesogens in molecular electronics, biomedicine, and nanotechnology are considered.

Key words: metallomesogens, lyotropic liquid crystals, thermotropic liquid crystals, lanthanides, quantum dots

For citation: Galyametdinov Yu.G. Selivanova N.M., Knyazev A.A. Metallomesogens of Kazan school. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, **21** (4), 94–98 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2021.4.94.

Введение

Междисциплинарное научное направление «металломезогены», возникшее на стыке физики жидких кристаллов, координационной и органической химии, существенно расширило возможности жидких кристаллов, придав им полифункциональность необычными электрическими, оптическими и магнитными свойствами, обусловленными наличием атома металла в составе мезогенной молекулы.

Становление и развитие исследований металломезогенов в Казани началось в 80-х годах под руководством профессора Ю.Г. Галяметдинова. Казанские химики и физики стали активными участниками многих международных программ *INTAS*, *ERASMUS*, *DFG-RFBR*, члены группы работали в ряде стран, проф. Ю.Г. Галяметдинов руководил грантами *DAAD* (Германия), *NSF* (США), *ONRI* (Япония). В 2001 году коллективу была присуждена Государственная премия Республики Татарстан за цикл работ «Создание магнитных жидких кристаллов» и в 2014 г. вручена медаль Фредерикса Международного жидкокристаллического общества «Содружество». Научная школа, развиваемая в Казани, воспитала 4 доктора и 18 кандидатов наук, эти ученые активно работают как в России, так и за рубежом.

Этапы становления и развития

В целом научные исследования казанской школы можно классифицировать по следующим направлениям:

- ЖК-комплексы переходных элементов с основаниями Шиффа;
- ЖК-производные ферроцена;
- координационные мезогены со спин-переменными свойствами;
- термотропные комплексы лантаноидов;
- лиотропные лантанидомезогены;
- синтез и исследование в жидкокристаллических средах квантовых точек.

На ранних этапах работ в качестве лигандов для получения металломезогенов были предложены замещенные основания Шиффа. На их основе получены первые парамагнитные смектики и нематика [1]. Показана принципиальная возможность существования металломезогенов с неплоским (пирамидальным) строением координационного узла.

Продемонстрирована определяющая роль геометрии хелатного узла в появлении мезоморфизма в металломезогенах [2].

Получен первый высокоспиновый ($S = 5/2$) термотропный жидкий кристалл – комплекс с атомом Fe(III) со спин-переменными свойствами [3, 4]. Синтезированы полядерные (гомо- и гетероядерные) мезогенные комплексы с металлсодержащим лигандом (производные ферроцена), в том числе нематика, имеющие в своем составе шесть атомов железа [5]. Работы по синтезу дали толчок развитию метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования металломезогенов [6].

Созданы первые ЖК-каламитные мезогены с ионами редкоземельных элементов. Обнаружена рекордная для жидких кристаллов магнитная анизотропия некоторых из этих комплексов, превышающая в несколько сотен раз анизотропию обычных диамагнитных и парамагнитных (с $3d$ -ионами) жидких кристаллов [7–8].

Работы по исследованию строения и свойств ЖК лантаноидов позволили получить новые низкотемпературные соединения на основе нежидкокристаллического (немезогенного) и достаточно простого по структуре лиганда. Эти исследования проводились в тесной кооперации с учеными Германии (W. Haase), Великобритании (D.W. Bruce), Бельгии (K. Binnemans) и Франции (B. Donnio).

Первые аддукты трис(β -дикетонатов) лантаноидов с основаниями Льюиса, проявляющие смектический А мезоморфизм, были получены в 2002 г. [9]. В 2007 году впервые в мире удалось синтезировать весьма стабильные нематические лантаноидсодержащие ЖК – аддукты трис(β -дикетонатов) лантаноидов с основаниями Льюиса [10]. Важной особенностью полученных комплексов являлась их бифункциональность, а именно сочетание оптических свойств с регулируемым с помощью ориентации поляризацией излучения. Поэтому в последние годы получили широкое развитие работы по изучению люминесцентных свойств ЖК-соединений лантаноидов(III), перспективных в качестве компонентов различных устройств молекулярной оптоэлектроники (органических светодиодов, дисплеев, термосенсоров и др.). Были получены фотостабильные ЖК-соединения с возможностью управления интенсивностью люминесценции с помощью магнитных полей [11], лазерного облучения и температуры [12].

Оптическая анизотропия полученных лантаноид-содержащих ЖК на два порядка меньше анизотропии классических ЖК, что позволяет в перспективе их использовать в качестве оптических сред высокой прозрачности. Вследствие этого стало возможным получение материалов для светотрансформирующих покрытий, оптоволокон, органических светодиодов (OLED) и т.п. с варьируемым в более широких пределах содержанием люминофора по сравнению с коммерческими аналогами [13]. Предложены пути практического применения производных Ln(III) для дистанционной термометрии в качестве датчиков кислорода и ультрафиолетового излучения [14].

Наряду с получением и изучением термотропных металломезогенов, проводятся исследования в области лиотропных жидких кристаллов. Они направлены на разработку фундаментальных основ получения мягких (soft) материалов с заданной функциональностью и установление фундаментальных закономерностей взаимосвязи между молекулярным строением и надмолекулярной организацией в структурах различного нано- и микромасштаба и проявляемых физико-химических свойств. Впервые лиотропное поведение комплексов редкоземельных элементов было представлено в [15]. Впоследствии, развитие исследований в данном направлении позволило получить лантаноид-содержащие лиотропные ЖК на основе низкомолекулярных, супрамолекулярных, высокомолекулярных и биоактивных соединений, проявляющих гексагональный, ламеллярный, кубический и нематический тип надмолекулярной организации [16, 17]. Найденные закономерности структурно-фазового поведения позволили разработать биосовместимые транспортные системы доставки биоактивных субстанций [18–20]. Получены оптические зонды и хемосенсоры, перспективные как медицинские визуализирующие агенты биологических структур, так и процессов, происходящих в клетках и тканях [21, 22]. Другим направлением использования лиотропных ЖК-сред явилось их применение для синтеза квантовых точек [23]. Значительная разница во времени жизни люминесценции комплексов лантаноидов(III) и квантовых точек дает возможность при помощи время-разрешенной люминесценции четко разделять их спектральные полосы, что повышает эффект совместного использования КТ и комплексов в люминесцентных маркерах и трассерах.

Основные достижения и подробные результаты исследований научной школы представлены в трех монографиях [24–26].

В настоящее время металломезогены – это быстро развивающаяся область исследований, охватывающая различные аспекты критических направлений развития науки и техники. Высокая публикационная активность по данной тематике, проведение международных симпозиумов и конференций указывают на актуальность изучения металломезогенов. Работы казанской школы способствуют развитию фундаментальных знаний о природе металломезогенов и открывают пути практического применения данных соединений в качестве материалов для молекулярной электроники и биомедицины.

Благодарности: работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «КНИТУ», при финансовой поддержке РФФИ, Грант № 18-13-00112

Acknowledgments: the work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use «Nanomaterials and Nanotechnology» of the Kazan National Research Technological University with the financial support of the Russian Science Foundation, Grant No. 18-13-00112.

Список источников / References

1. Галяметдинов Ю. Г., Закиева Д. З., Овчинников И. В. Парамагнитный жидкокристаллический металлокомплекс, образующий нематическую мезофазу // *Изв. АН СССР. Сер. химическая*. 1986. № 2. С. 491. [Galyametdinov Yu.G., Zakieva D.Z., Ovchinnikov I.V. A paramagnetic liquid crystal metal complex forming a nematic mesophase. *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Ser.*, 1986, **35** (2), 454–454.] DOI: 10.1007/BF00952954.
2. Галяметдинов Ю. Г., Бикчантаев И. Г., Овчинников И. В. Влияние геометрии хелатного узла на проявление жидкокристаллических свойств в комплексах переходных металлов с основанием Шиффа // *ЖОХ*. 1988. Т. 58, № 6. С. 1326–1331. [Galyametdinov Yu.G., Bikchantaev I.G., Ovchinnikov I.V. Influence of the geometry of chelate center on the liquid-crystalline properties of transition metal complexes with a Schiff base. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1988, **58** (6), 1326–1331 (in Russ.).]
3. Galyametdinov Yu.G., Ksenofontov V., Prosvirin A., Ovchinnikov I., Ivanova G., Gütllich P., Haase W. First example of coexistence of thermal spin transition and liquid crystal properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001,

- 40, 4269–4271. DOI: 10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4269::AIDANIE4269>3.0.CO;2-8.
4. Galyametdinov Yu., Seredyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V., Kusz J., Gülich P. Does the solid-liquid crystal phase transition provoke the spin state change in spin crossover metallomesogens? *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130** (4), 1431–1439. DOI: 10.1021/ja077265z.
 5. Галяметдинов Ю. Г., Кадкин О. Н., Просвирин А. В. Жидкокристаллические гетероядерные комплексы с ферроценосодержащим основанием Шиффа // *Изв. АН, Серия хим.*, 1994. Т. 43, № 5. С. 887–891. [Galyametdinov Yu.G., Kadkin O.N., Prosvirin A.V. Liquid crystalline heteronuclear complexes with a ferrocene-containing Schiff's base. *Russ. Chem. Bull.*, 1994, **43** (5), 887–891. DOI:10.1007/BF00717363].
 6. Bikchantaev I., Galyametdinov Yu., Kharitonova O., Ovchinnikov I.V., Bruce D.W., Dunmur D.A., Guillon D., Heinrich B. Magnetic properties of rare earth beta-enaminoketone metallomesogens. *Liq. Cryst.*, 1996, **20** (4), 489–492. DOI: 10.1080/02678299608032063.
 7. Галяметдинов Ю. Г., Атанассопуло М., Хаазе В., Овчинников И. В. Мезогенный комплекс тербия(III) с рекордной магнитной анизотропией // *Коорд. химия*. 1995. Т. 21, № 9. С. 751–752. [Galyametdinov Yu.G., Athanassopoulou M., Haase W., Ovchinnikov I.V. Mesogenic terbium(III) complex with a record magnetic anisotropy. *Russ. J. Coord. Chem*, 1995, **21** (9), 751–752].
 8. Binnemans K., Galyametdinov Y.G., Van Deun R., Bruce D.W., Collinson S.R., Polishchuk A.P., Bikchantaev I., Haase W., Prosvirin A.V., Tinchurina L., Litvinov I., Gubaidullin A., Rakhmatullin A., Uytterhoeven K., Van Meervelt L. Rare-earth-containing magnetic liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122** (18), 4335–4344. DOI: 10.1021/ja993351q.
 9. Галяметдинов Ю. Г., Иванова Г. И., Овчинников И. В. Жидкокристаллические комплексы редкоземельных элементов с основанием Шиффа // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1991. Т. 40, № 5. С. 1232–1233. [Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I., Ovchinnikov I.V. Liquid-crystalline complexes of rare-earth elements with a Schiff base. *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Ser.*, 1991, **40** (5), 1109. DOI: 10.1007/BF00961392].
 10. Galyametdinov Y.G., Knyazev A.A., Dzhabarov V.I., Cardinaels T., Driesen K., Görller-Walrand C., Binnemans K. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes. *Adv. Mater.*, 2008, **20** (2), 252–257. DOI: 10.1002/adma.200701714.
 11. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Knyazev A.A., Galyametdinov Y.G. A photostable vitrified film based on a terbium (III) β -diketonate complex as a sensing element for reusable luminescent thermometers. *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6** (35), 9475–9481. DOI: 10.1039/C8TC01288A.
 12. Knyazev A.A., Krupin A.S., Kovshik A.P., Galyametdinov Y.G. Effect of magnetic and electric field on the orientation of rare-earth-containing nematics. *Inorg. Chem.*, 2020, **60** (2), 660–670. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02500.
 13. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Y.G. A facile approach for the creation of heteroionic lanthanidomesogens-containing uniform films with enhanced luminescence efficiency. *Dyes and Pigments*, 2021, **187**, 109050 (8 p.). DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.109050.
 14. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Knyazev A.A., Ziyatdinova R.M., Galyametdinov Y.G. A vitrified film of an anisometric europium (III) β -diketonate complex with a low melting point as a reusable luminescent temperature probe with excellent sensitivity in the range of 270–370 K. *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8** (18), 6273–6280. DOI: 10.1039/D0TC00625D.
 15. Galyametdinov Yu.G., Jervis H.B., Bruce D.W., Binnemans K. Lyotropic mesomorphism of rare-earth trialkylsulphates in water–ethylene glycol system. *Liq. Cryst.*, 2001, **28** (12), 1877–1879. DOI: 10.1080/02678290110093219.
 16. Селиванова Н. М., Галеева А. И., Вандюков А. Е., Галяметдинов Ю. Г. Новый жидкокристаллический комплекс $C_{12}DMAO/La(III)$, обладающий нематической фазой // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2010. № 2. С. 459–462. [Selivanova N.M., Galeeva A.I., Vandyukov A.E., Galyametdinov Yu.G. New liquid-crystalline complex $C_{12}DMAO/LaIII$ with the nematic phase. *Russ. Chem. Bull.*, 2010, **59** (2), 469–472. DOI: 10.1007/s11172-010-0104-5].
 17. Selivanova N.M., Konov A.B., Romanova K.A., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Lyotropic La-containing lamellar liquid crystals: phase behaviour, thermal and structural properties. *Soft Matter*, 2015, **11** (39), 7809–7816. DOI: 10.1039/c5sm01371b.
 18. Селиванова Н. М., Галяметдинов Ю. Г., Губайдуллин А. Т. Лиотропные мезофазы на основе биополимера хитозана, уксусной кислоты и неионных ПАВ как системы доставки биоактивных субстанций // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2018. Т. 18, № 3. С. 6–13. [Selivanova N.M., Galyametdinov Yu.G., Gubaidullin A.T. Lyotropic mesophases based on chitosane biopolymer, acetic acid and non-ionic surfactants, as delivery systems of bioactive substances. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (3), 6–13 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.6].
 19. Селиванова Н. М., Галеева А. И., Галяметдинов Ю. Г. Биосовместимые системы доставки на основе к-каррагинана и неионных сурфактантов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. Т. 20, № 2. С. 23–34. [Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G. Biocompatible delivery systems based on κ -carrageenan and nonionic surfactants. *Liq. Cryst. and*

- their Appl., 2020, 20 (2), 23–34. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.2.23].
20. Selivanova N., Gubaidullin A., Galyametdinov Y. Characterization of hexagonal lyotropic liquid crystal microstructure: effects of vitamin E molecules. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2021, 620. 126570. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126570.
 21. Selivanova N., Vasilieva K., Galyametdinov Y. Luminescent complexes of terbium ion for molecular recognition of ibuprofen. *Luminescence*, 2014, 29 (3), 202–210. DOI: 10.1002/bio.2526.
 22. Selivanova N., Galyametdinov Y. Terbium(III) as a fluorescent probe for molecular detection of ascorbic acid. *Chemosensors*, 2021, 9 (6), 134 (10 p.). DOI: 10.3390/chemosensors9060134.
 23. Nassar I., Osipova V., Safiullin G., Lobkov V., Galyametdinov Y. Preparation of II-VI semiconductors nanoparticles and investigation of their photophysical properties. *Int. J. Green Nanotechnol.*, 2011, 3, 22–36. DOI: 10.1080/19430892.2011.574509.
 24. Galyametdinov Yu., Knyazev A., Selivanova N. Metal-containing liquid crystals. Kazan : KNRTU Press, 2018, 268 p. (in Russ).
 25. Galyametdinov Yu., Knyazev A. Magnetic properties of metallomesogens: Part I. Kazan : KNRTU Press, 2019, 372 p.
 26. Galyametdinov Yu., Knyazev A., Selivanova N. Magnetic properties of metallomesogens: Part II. Phase behaviours and luminescent properties. Kazan: KNRTU Press, 2020. 292 p.

Вклад авторов:

¹**Галяметдинов Ю. Г.** – разработка основной идеи и концепции работы, критический пересмотр содержания статьи.

²**Селиванова Н. М.** – анализ и интерпретация результатов, написание текста статьи.

³**Князев А. А.** – получение, анализ и интерпретация экспериментальных данных.

Contributions of the authors:

¹**Galyametdinov Yu.G.** – development of the main idea and concept of work, critical revision of the content of the article.

²**Selivanova N.M.** – analysis and interpretation of the results, writing the text of the article.

³**Knyazev A.A.** – obtaining, analysis and interpretation of experimental data.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0002-9128-0700>

²<https://orcid.org/0000-0001-5033-3047>

³<https://orcid.org/0000-0001-6697-1473>

Поступила 6.10.2021, одобрена 29.10.2021, принята 2.11.2021
 Received 6.10.2021, approved 29.10.2021, accepted 2.11.2021