

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Кафедра медицинской физики

Направление: 03.04.02 Физика  
Профиль: Медицинская физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

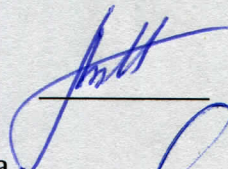
СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА  $\text{Cu(II)}$  С  
 $\beta$  ЕНАМИНОКЕТОНАТОМ

Студент 2 курса группы 06 – 119  
«И» июня 2023 г.



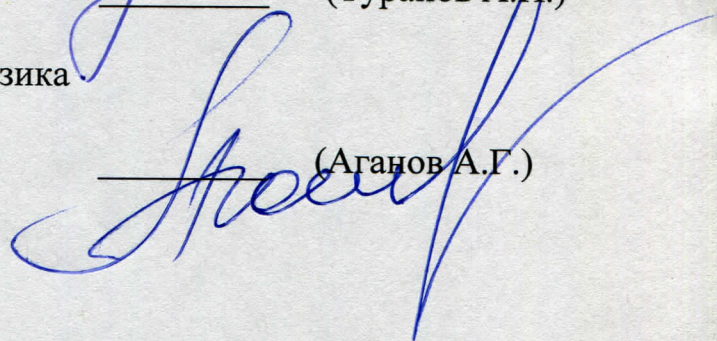
(Курбанов М.М.)

Научный руководитель  
профессор, д.н.,  
«И» июня 2023 г.



(Туранов А.Н.)

Заведующий кафедрой медицинская физика  
д.х.н., профессор  
«И» июня 2023 г.



(Аганов А.Г.)

Казань, 2023 год



## Содержание

Введение.....	0
<b>шибка! Закладка не определена.</b>	
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	4
1.1. Структура спектров ЭПР и их свойства.....	4
1.2. Спектроскопические характеристики линии.....	6
1.3. Электронный парамагнитный резонанс.....	7
1.4. Положение линий ЭПР в спектре.....	9
1.5. CW - режим.....	10
1.6. FT - режим.....	10
2. РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НА ТРЁХМЕРНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ.....	12
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ $\beta$ ЕНАМИНОКЕТОНАТОВ МЕДИ(II) МЕТОДОМ ЭПР.....	19
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	20
5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	25
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	35
БЛАГОДАРНОСТИ.....	36
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	37

## ВВЕДЕНИЕ

Методами ЭПР и РСА исследована структура и магнитные свойства монокристалла бис- $\{1-[4-(4\text{-пентилоксибензоилокси})\text{фенил}]-3\text{-амил-1-амино-проп-1-ен-3-оната}\}$  меди (II), проявляющего нематический мезоморфизм.

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. Более того, развитая технология приготовления и применения ЖК ячеек позволяет значительно упростить разработку и внедрение прикладных приложений металломезогенов [1]. Важной задачей молекулярного дизайна новых 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 [2]. Существует несколько методов для определения структуры материалов, но одним из наиболее информативных является рентгеноструктурный анализ (РСА). Он основывается на использовании свойства кристаллов иметь строгую периодичность и служить дифракционной решеткой для рентгеновских лучей. Благодаря этой свойству, РСА позволяет получать информацию о внутренней структуре материалов. [3]. Также получение достоверных данных о строении ближайшего окружения иона металла в комплексном соединении и о конформации хелатного узла возможно методом ЭПР. Сочетание РСА и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) дает наиболее тонкую и достоверную структурно-динамическую информацию о координационных соединениях.

# 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Структура ЭПР спектров и их свойства

Магнитные моменты в магнитном поле зависят от нескольких различных взаимодействий, которые происходят между неспаренными электронами и их окружением. Важным фактором является спин-спиновое взаимодействие между неспаренными электронами, а также взаимодействия с ядрами, на которых они локализованы (сверхтонкие взаимодействия), а также с электростатическими потенциалами, создаваемыми ионами из ближайшего окружения. Большое количество таких взаимодействий приводит к регулярному расщеплению линий, что делает спектр иглы парамагнитного центра многокомпонентным. Большое количество таких взаимодействий приводит к регулярному расщеплению линий. В общем, спектр иглы парамагнитного центра является многокомпонентным. Для получения представления об иерархии основных разделов см. Диаграмму ниже (определения используемых символов приведены ниже) (рисунок 1):



Рисунок 1 – Иерархия основных столбцов

Наиболее важными характеристиками спектра парамагнитных центров ЭПР (ПЦ) являются:

- В спектре ЭПР ряд линий данного ПЦ и их в отношении интенсивность.
- Когда рассматривается тонкая структура спектра, количество линий определяется значениями спина S-ПЦ и симметрией электростатического поля ближайшего окружения, а относительные интенсивности связаны с квантовым числом  $m_s$ , которое является проекцией спина на направление магнитного поля. В кристаллах расстояние между линиями тонкой структуры зависит от симметрии кристаллического поля и величины его потенциала.
- Ультратонкая структура (СТС) представляет собой спектр, в котором линии данного изотопа имеют примерно одинаковую интенсивность и располагаются на почти равном расстоянии друг от друга. Каждый изотоп содержащийся в ядре ПЦ может образовать свой набор строк СТС. Эти строки формируются при первом вращении изотопного ядра, рядом с которым находится неспаренный электрон. Прочность линий STS невысока из-за наличия различных компьютерных изотопов, которые приводят к естественной диффузии в образце. Расстояние между линиями STS зависит от магнитного момента ядра изотопа, сверхточных констант связи и степени непоозиционирования неспаренных электронов на этом ядре.
- Сверхтонкая структура (STS) характеризуется количеством линий, которое соответствует количеству лигандов, эквивалентных RR, взаимодействующих с плотностью спина, и различается малым ядерным спином  $I_L$ . Особенностью этих линий является распределение их интегральной плотности, которая при  $I_L = 1/2$  определяется законом отклонения распределения, измеряемым как степень PL. Расположение линий STS связано с магнитным моментом ядер, сверхтонкими константами связи и степенью локализации неспаренных электронов в этих ядрах.

## 1.2. Спектроскопические свойства линии

Метод спектроскопии ЭПР применяется только для обнаружения систем, в которых имеется ненулевой суммарный момент электрона. Спектры ЭПР записываются в особой форме (рисунок 2), и обычно они регистрируются не как линии поглощения, а как производные от этих линий. В связи с этим, в спектроскопии ЭПР используется другая терминология для обозначения линейных параметров, чем в общепринятой терминологии.

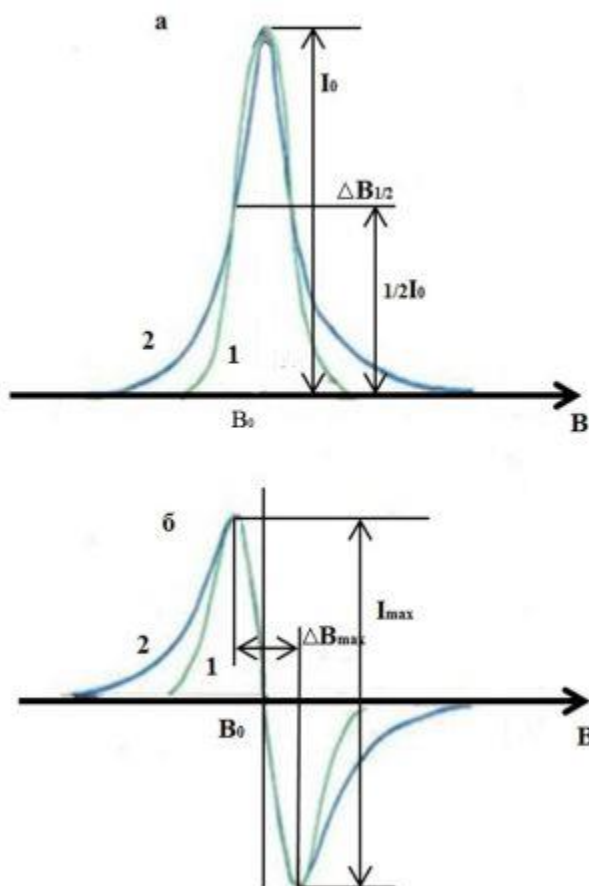


Рисунок 2 – изображение линии ЭПР поглощения и ее начальная производная, где 1 представляет собой гауссову форму, а 2 – лоренцеву форму, а – линии поглощения, б – линии производные

- Истинная линия – это функция  $\delta$ , но она имеет форму Лоренца и процесс релаксации.

- Линия – отражает вероятность резонансного процесса поглощения электромагнитного излучения ПК и определяется процессом, включающим вращение.

- Форма линии ЭПР отражает закон распределения вероятности резонансного перехода. В первом приближении отклонение условий резонанса является случайным, что приводит к гауссовой форме линии в матрице магнитного момента. Если происходит дополнительный обмен, то спин-спиновое взаимодействие приводит к форме линии Лоренца. В этом случае форма линии описывается законом смешения разных типов форм.

- Ширина линии –  $\Delta\nu_{\text{mah}}$  – соответствует расстоянию на поле между крайними точками линейной кривой.

- Линейная амплитуда- $I_{\text{max}}$  - соответствует расстоянию между конечными точками линейной кривой на шкале амплитуды сигнала.

- Интенсивность- $I_0$  – это значение вероятности в максимальной точке кривой поглощения, которое вычисляется путем интегрирования контура линии записи;

- Интегральная плотность является площадью, заключенной под кривой поглощения, и пропорциональна количеству парамагнитных центров в образце. Для ее расчета необходимо дважды проинтегрировать линию записи - сначала по окружности, а затем по полю.

- Положение линии- $\nu_0$  – соответствует пересечению периметра производной  $di/d\nu$  и нулевой линии (линии тренда).

### 1.3. Электронный парамагнитный резонанс

Электронный магнитный резонанс (ЭПР) - это явление, которое проявляется в резонансном поглощении материалами, помещенными в постоянное магнитное поле, при воздействии на них магнитных волн высоких частот. Эти волны вызывают квантовые переходы между разностями энергий, связанными с наличием магнитного момента в электронных системах. В результате в ЭПР регистрируется сигнал

неспаренного электрона, который известен как электронный спиновый резонанс (ESR) или магнитный спиновый резонанс (MSR). Для специалистов, работающих с магнитоупорядоченными системами, это явление называется магнитным резонансом (VR).

СОЭ и ее явление можно наблюдать в:

- Элементы и молекулы, содержащие нечетное количество электронов на своих орбитах, включают такие элементы, как водород, азот, диоксид азота и другие;
- Химические элементы с различными зарядовыми состояниями, где не все внешние электроны участвуют в образовании химической связи, это прежде всего d- и f-элементы;
- Свободные радикалы, такие как метиловые радикалы, гидроксильные радикалы и другие;
- Исправление электронных дефектов и отверстий в матрице материала, таких как X-, X<sub>2</sub>-, CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub><sup>3</sup>, CO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub><sup>3</sup> и другие соединения;
- Молекулы, содержащие четное число электронов и при этом проявляющие парамагнетизм из-за квантовых явлений распределения электронов по молекулярным орбиталям, например, X<sub>2</sub>;
- Наночастицы, которые могут быть супермагнитами, образующимися при плавлении или в сплавах с коллективным магнитным моментом, и которые ведут себя аналогично электронному газу.
- Частицы, обнаруженные в иглах;
- Частицы в третьем квантовом состоянии, являющиеся возбужденными состояниями молекул;
- Парамагнитные В-ионы переходных процессов и редкоземельных металлов;
- Ионные радикалы, включая анионные и катионные радикалы. ;  
Свободный радикал.

Метод ЭПР разрешает избирательно детектировать и изучать электронное строение парамагнитных частиц, парамагнитные молекулы



непосредственно в процессе функционирования биологических систем, даже обнаруживать неспаренные электроны при низкой их концентрации ( $10^{-5}M$ ) в любом веществе, не нарушая и не видоизменяя его.

#### 1.4. Положение линий ЭПР в спектре

Формула  $\hbar\nu = g\beta V$  позволяет определить положение линии электронного парамагнитного резонанса для системы с полным спином  $S = 1/2$ , используя обозначение  $g$ -фактора, аналогичное коэффициенту спектроскопического зазора земли. Для расчета значения  $g$ -фактора, обозначаемого как коэффициент  $G$  в таблице 1, необходимо отношение пятой частоты измерения спектра к величине магнитной индукции  $V_0$ , при которой наблюдается максимальный эффект.

Таблица 1 – Положения линии в разных диапазонах

Диапазон (BAND)	Частота $\nu$ , МГц (ГГц)	Длина волны $\lambda$ , мм	Магнитная индукция $V_0$ , при которой наблюдается сигнал ЭПР свободного электрона $g= 2.0023$ , Гс (Т)
L	1010 (1)	310	310 (0.031)
S	3050 (3)	150	1500 (0.15)
X	9600 (9.5)	35	3600 (0.36)
K	26000 (26)	14,5	8900(0.89)
Q	35000 (35)	8.5	12500 (1.25)
W	97000 (97)	3.7	36000 (3.60)
-	210000 (210)	1.8	69000 (6.90)

Стоит отметить, что для парамагнитных центров  $g$ -фактор характеризует весь набор линий, обусловленных исследуемым ПЦ, а не отдельную линию в спектре ЭПР. В экспериментах по ЭПР измеряется энергия электромагнитного кванта - частота  $\nu$ , при этом магнитное поле  $B$  может изменяться в широких пределах. Существуют определенные диапазоны СВЧ-частот, в которых работают спектрометры, каждый собственное обозначение. Например, распространены спектрометры X- и Q-диапазонов. Магнитное поле в таких ЭПР спектрометрах создается электромагнитами или сверхпроводящими магнитами в случае использования спектрометров с большей энергией кванта.

### **1.5. CW – режим**

Основной метод исследования парамагнитных центров - это непрерывное или медленное дифференциальное прохождение через резонансные условия. Все классические спектроскопические методы основаны на этом режиме, поскольку они позволяют получить информацию о физической природе ПЦ, его положении в веществе и атомной или молекулярной среде. Непрерывные исследования ПЦ позволяют получить исчерпывающую информацию о возможных энергетических состояниях объекта. Информация о динамических свойствах спиновых систем может быть получена путем наблюдения ЭПР при различных температурах образца или под действием фотонов. Для ПЦ в триплетном состоянии требуется дополнительное световое излучение образца.

### **1.6. FT – режим**

Для понимания динамических свойств парамагнитных центров рекомендуется использовать импульсные методы, в которых применяется режим FT ЭПР-спектрометра. В таких экспериментах образец, находящийся в определенном энергетическом состоянии, подвергается сильному

импульсному воздействию от электромагнитного излучения, что выводит вращающуюся систему из состояния устойчивости. Затем регистрируется реакция системы на это воздействие. Различные последовательности импульсов и изменение их параметров (длительность, расстояние между импульсами, амплитуда и т.д.) могут значительно расширить представление о динамических характеристиках ПЦ, таких как время релаксации  $T_1$ ,  $T_2$ , диффузия и другие.

## **2. РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НА ТРЁХМЕРНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ**

Основная цель и задача рентгеноструктурного анализа заключается в определении кристаллической структуры, которая включает определение симметрии, параметров элементарной ячейки, атомных координат, тепловых параметров атомов, длин связей и углов между атомами, структурного мотива или структурной топологии. Расшифровка структуры позволяет уточнить такие кристаллохимические особенности, как порядок или беспорядок катионов (анионов), степень заполнения положений и анализ сверхструктур соединений.

Методы рентгеноструктурного анализа применяются для изучения металлов, сплавов, неорганических и органических соединений, полимеров, аморфных веществ, жидкостей, газов, белков, нуклеиновых кислот и других объектов. Рентгеноструктурный анализ является основным методом определения кристаллической структуры, который обеспечивает больше всего информации при изучении кристаллов. Это связано с тем, что кристаллы имеют строгие структурные интервалы и представляют собой рентгеновскую дифракционную решетку, созданную самой природой [36]. Кроме того, он также предоставляет ценную генетическую информацию при изучении объектов с менее упорядоченной структурой, таких как жидкости, аморфные тела, жидкие кристаллы, полимеры и другие. Используя несколько атомных структур, которые уже были расшифрованы, можно решить обратную задачу и определить кристаллическую структуру поликристаллических веществ, таких как стальные слитки, сплавы, руда и лунный грунт, путем анализа рентгеновских изображений.

При рентгеноструктурном анализе образец, который необходимо изучить, располагается на траектории лучей рентгеновского излучения, и затем регистрируется дифракционная картина, которая возникает в результате взаимодействия лучей с материалом. На следующем этапе



проводится анализ дифракционной картины, и на основании этой информации вычисляется относительное положение частиц в пространстве, которое вызывает появление данного изображения.

Рентгеноструктурный анализ кристаллических материалов проводится в два этапа. На первом этапе определяются размеры элементарной ячейки кристалла, количество частиц (атомов, молекул) в ней и симметрия расположения этих частиц - так называемая пространственная группа. Эти данные получают путем анализа геометрии расположения дифракционных максимумов.

Второй этап рентгеноструктурного анализа связан с расчетом электронной плотности в элементарной ячейке и определением координат атомов, которые идентифицируются с положением максимумов электронной плотности. Для этого используется анализ интенсивности дифракционных высот.

Два этапа рентгеноструктурного анализа позволяют получить детальную информацию о структуре кристалла и определить точные координаты атомов в элементарной ячейке. Этот метод широко применяется не только для исследования кристаллических материалов, но и для изучения структуры полимеров, металлов и сплавов. Однако, у рентгеноструктурного анализа есть свои ограничения, такие как необходимость проведения исследований при определенных условиях и трудность осуществления полноценного анализа. Кроме того, определение структуры может усложняться из-за неточности определения длин связей и валентных углов, а также сложности в определении координат легких атомов, особенно атомов водорода.

Рентгеноструктурный анализ успешно применяется для исследования кристаллического состояния полимеров. Рентгеновские снимки таких объектов содержат множество нечетких дифракционных колец, интенсивность которых быстро уменьшается по мере повышения качества. По ширине, форме и интенсивности этих колец можно сделать выводы об

особенностях плотного расположения в данной жидкой или аморфной структуре.

Рентгеноструктурный анализ также широко используется в рентгенографии металлов и сплавов, которая выросла в отдельную отрасль науки. Эта область включает в себя не только полный или частичный структурный анализ рентгеновскими лучами, но также рентгенологическое исследование (светопропускание), рентгеновскую спектроскопию, рентгеновскую микроскопию и другие методы использования рентгеновских лучей. Кристаллохимия сплавов на основе рентгеноструктурного анализа является одной из ведущих отраслей металлургической промышленности. Диаграмма металлического сплава может считаться надежной только при исследовании таких сплавов с помощью рентгеновских методов.

Методы рентгеноструктурного анализа позволяют проводить глубокое исследование структурных изменений, которые происходят в металлах и сплавах во время термической и пластической обработки. Однако, следует учитывать, что рентгеноструктурный анализ имеет свои ограничения, например, необходимость проведения исследований при определенных условиях и трудоемкость проведения полноценного анализа.

Метод рентгеноструктурного анализа имеет значительные ограничения. Для проведения полноценного анализа необходимо, чтобы материал хорошо кристаллизовался и формировал стабильные кристаллы. Иногда потребуется исследование при высоких или низких температурах, что усложняет эксперимент. Проведение полноценного исследования является трудоемким процессом, который требует больших вычислительных затрат.

Для создания атомной структуры средней сложности, необходимо измерить интенсивность нескольких сотен или даже тысяч дифракционных отражений. Эта работа выполняется с помощью автоматических микроденситометров и управляемых компьютером дифрактометров, которые иногда работают в течение нескольких недель или даже месяцев. В последние годы для решения проблем, связанных с рентгеноструктурным

анализом, широко используются высокоскоростные компьютеры. Однако, даже при использовании компьютеров определение структуры остается сложным и трудоемким. Использование нескольких измерительных приборов в одном дифрактометре, которые могут записывать отражения параллельно, может сократить время тестирования.

Рентгеноструктурный анализ также имеет ограничения в определении различий в природе внутримолекулярных химических связей, так как точность определения длин связей и валентных углов может быть недостаточной. Основным ограничением метода является сложность определения положения легких атомов, особенно атомов водорода.

Рентгеноструктурный анализ - это метод изучения структуры вещества, который основан на распределении и интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного над анализируемым объектом. Рентгеновские лучи имеют спектральный диапазон от  $10^{-12}$  до  $10^{-5}$  см и занимают промежуточное положение между гамма-излучением и ультрафиолетовым излучением.

Дифракция рентгеновских лучей происходит при взаимодействии рентгеновского излучения с электронами вещества, что приводит к возникновению вторичных лучей той же длины волны. Для изучения атомной структуры используется излучение с длиной волны 1 доллар, которое позволяет определить расположение атомов. Рентгеноструктурное исследование может быть применено для изучения металлов, сплавов, неорганических и органических соединений, полимеров, аморфных веществ, жидкостей, газов, молекул Н-белка, нуклеиновых кислот и многого другого.

Дифракционная картина зависит от длины волны используемого рентгеновского излучения и структуры объекта. Кристаллы представляют собой дифракционные решетки, которые отражают лучи под определенным углом дифракции на падающий рентгеновский кристалл изображения. Излучение может иметь одну длину волны (монохроматическое излучение) или диапазон длины (полихромные белые или радиации).

Рентгеноструктурный анализ успешно применяется для установления атомной структуры кристаллических тел, так как кристаллы имеют строгое структурное расстояние и создают дифракционную решетку, которая отлично работает для рентгеновских лучей.

Для успешного изучения структуры объектов с помощью рентгеновских трубок в лаборатории необходимы хорошие монокристаллы размером в несколько сотен микрон и небольшим количеством атомов в ячейке, чтобы ускорить процесс дифракции. Такие исследования обычно проводятся при высоких или низких температурах, под высоким давлением и другими внешними воздействиями. Современные лабораторные технологии и теория позволяют проводить полуавтоматический и точный рентгеновский анализ, который может быть использован для изучения кристаллических тел.

Однако в некоторых областях кристаллографии, таких как кристаллография микрон-В и субмикронных размеров, молекулярная кристаллография, кристаллография веществ в короткоживущих фазах переходных состояний и в различных сложных химических реакциях, рентгеноструктурный анализ в лаборатории не конкурирует с дифракцией в соотношении одновременности и не может быть использован для анализа дифракционных датчиков. в таких случаях может потребоваться использование синхротронного излучения.

Рентгеновский анализ монокристаллов проводили на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker Smart Apex II (MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\lambda$  0.71073Å,  $\omega$ -сканирование) при температуре 23 ° С. Сбор данных, обработка и уточнение параметров ячейки элемента выполнялись в соответствии с программой APEX2 [10]. Структуры были непосредственно расшифрованы и уточнены методом наименьших квадратов сначала в изотропном, затем в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов) с помощью программы SHELXL [11]. Координаты атомов водорода гидроксильной группы были определены с помощью дифференциальных кривых электронной плотности, координаты остальных



атомов водорода были определены с использованием стереохимических критериев и уточнены в соответствии с соответствующими моделями "Райдера". Все расчеты проводились на ПК с использованием программы WingX [12]. Анализ межмолекулярных взаимодействий и чертежи были выполнены с использованием программ "ПЛАТОН" [13] и "Меркурий" [14]. Кристаллографические свойства, экспериментальные параметры и уменьшение структуры приведены в таблице 2.

Атомные координаты и структурные параметры соединения хранятся в структурной базе данных Кембриджа (CCDC 2211696), и к ним можно получить свободный доступ по запросу по адресу: [36]

Измерения ЭПР выполнены в X диапазоне при температуре 300 К на спектрометре EMX/plus Bruker. Для изучения угловой зависимости использован программируемый гониометр ER 218PG1 Bruker.

Результаты расшифровки структуры кристаллического соединения могут послужить основой для более широких выводов. Например, определение симметрии кристаллических веществ важно для определения условий их образования, поскольку для одного и того же химического состава соединения может быть известно несколько полиморфных модификаций, которые коррелируют с условиями его происхождения. Определение фазы кристаллического объекта неразрушающим методом, то есть диагностика вещества по значению параметров элементарной ячейки, может быть полезно, например, для ювелирной промышленности.

Монокристаллические дифрактометры могут использоваться для получения данных не только в "классическом" формате, но и в формате порошкового рентгеновского излучения. Этот метод может быть использован для диагностики фаз для нескольких зерен, а также для получения рентгеновского снимка, который необходим для описания нового минерала. Порошковая дифракция рентгеновских лучей может быть использована в случаях, когда недостаточно вещества для проведения "обычной" дифракции.

Таблица 2 – Кристаллографические данные для комплекса при 23°C

Брутто-формула	$C_{52}H_{64}CuN_2O_8$
Габитус	Призматические
M(г/моль)	908.59
Температура, К	296(2)
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1
Размер кристалла	0.02 x 0.33 x 0.70 mm
Z, Z'	2, 1
Параметры ячейки	a= 9.789(3)Å, b= 11.247(4)Å, c= 22.412(8)Å, $\alpha$ = 81.381(4)°, $\beta$ = 88.377(4)°, $\gamma$ = 84.890(5)°
V, Å <sup>3</sup>	2429.7(14)
F(000)	966
$\rho_{\text{ввч}}$ г/см <sup>3</sup>	1.242
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	5.04
Интервал углов $\theta$ , град	1.930 ≤ $\theta$ ≤ 27.946
Измерено отражений / R <sub>int</sub>	19346 / 0.0535
Число независимых рефлексов	10594
Число отражений с I > 2σ(I)	4393
Число уточняемых параметров	555/12
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (отражения с I > 2σ(I))	0.0729 / 0.1758
R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (по всем отражениям)	0.1791 / 0.2271
GOF по F <sup>2</sup>	0.969
Остаточные экстремумы электронной плотности ρ <sub>max</sub> /ρ <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.707 / -0.520

Программное обеспечение для монокристаллического дифрактометра позволяет создавать поперечные сечения обратного (дифракционного) пространства, что особенно важно для соединений с суперструктурами или минералами, которые обладают ионообменной способностью. Это является основным вариантом, реализуемым при помощи программного обеспечения монокристаллического дифрактометра.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ β-ЕНАМИНОКЕТОНАТОВ МЕДИ(II) МЕТОДОМ ЭПР

Исследование структуры хелатирующего узла и магнитных свойств жидкокристаллических соединений БИС {1 [4 (4-алкоксибензоилокси) - фенил] 3-амил-1-аминопроп-1-энЗонат} меди (II) проводилось с использованием метода ЭПР. Ориентация молекул жидких кристаллов во внешнем магнитном поле измерялась для определения структуры комплексов, которые имеют плоскоклеточную узловатую структуру, определяющую их центрально-образные характеристики.

Металломезогенез является быстро развивающейся областью исследований, и на данный момент опубликовано большое количество обзоров и монографий. В разработке мезогенных координационных соединений основание Шиффа и β-дикетоны наиболее популярны. Изучение β-эмалевых глин происходит реже, но недавно было получено несколько жидкокристаллических комплексов на их основе.

Для изучения структуры минеральных мезогенов и их влияния на параметры жидких кристаллов важно определить структуру хелатирующего узла. Однако наличие алкильных или алкоксильных заместителей часто не позволяет выращивать монокристаллы для общего изучения структуры комплексов методом РСА. В таких случаях метод ЭПР может быть незаменимым для определения структуры узла сцепления. Исследование проводилось для гомологического ряда жидкокристаллических бис{1[4(4-алкоксибензоилокси) фенил]Замил1аминопроп1енЗонат} меди (II), соединений I-VII.

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее был получен гомологический ряд (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>) жидкокристаллических комплексов бис-{1-[4-(4-алкилоксибензоилокси)фенил]-3-амил-1-амино-проп-1-ен-3-оната} меди (II). Исследования показали, что присутствие сложноэфирной группы в лигандах этого ряда приводит к снижению температуры плавления и увеличению ширины нематической мезофазы по сравнению с их бифенильными аналогами. Методом ЭПР спектроскопии были изучены магнитные свойства комплексов и установлено, что их плоскоквадратное строение хелатного узла позволяет формироваться жидкокристаллической текстуре.

В данной работе была исследована структура бис-{1-[4-(4-пентилоксибензоилокси)фенил]-3-амил-1-амино-проп-1-ен-3-оната} меди (II), который демонстрирует нематический мезоморфизм Cr128N209I. С использованием методов ЭПР и РСА были получены параметры его спектров в монокристалле, а также приведена схема комплекса меди (II) на рисунке 3

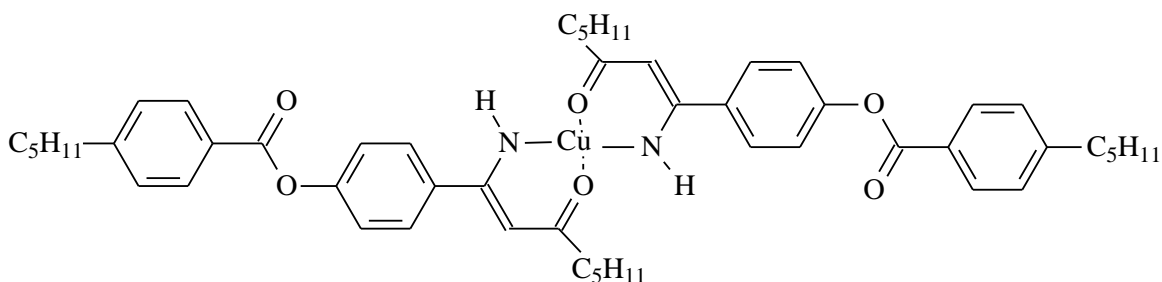
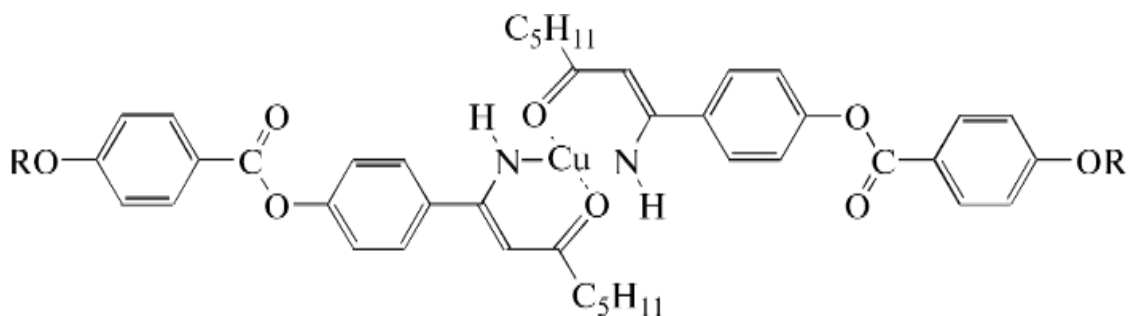


Рисунок 3 – Схема комплекса меди (II)

Монокристалл указанного на рисунке 4 комплекса был получен медленным выпариванием раствора из смеси растворителей CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:DO:EtOH=1:2:1 в течение 14 суток. Полученные пластинчатые



кристаллы имели светло-зеленый цвет и были отфильтрованы, промыты этиловым спиртом и высушены на воздухе. Был проведен элементный анализ, который дал следующие результаты: C68.68%, H7.00%, N3.02%. Рассчитанные значения для состава  $C_{52}H_{64}N_2O_8Cu$  были следующими: C68.72%, H7.05%, N3.08%.



R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (I); C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (II); C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (III); C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (IV); C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (V); C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (VI); C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (VII).

Рисунок 4 – Комплекс является  $C_{52}H_{64}N_2O_8Cu$

В работе [23] описан синтез, идентификация и исследование мезоморфных свойств бис {1 [4 (4 алкоксибензойлокси) фенил] 3 амил 1 аминопроп 1 ен Зоната} меди (II). Для определения текстур и температур фазовых переходов полученных комплексов использовался поляризационный микроскоп Voetius с температурным модулем. Погрешность измерения температуры составляла  $\pm 0,1$  К. Методом ЭПР в кварцевых ампулах диаметром 5 мм были исследованы соединения от первого до седьмого в диапазоне температур 297-448 К на спектрометре Bruker ELEXIS с частотой  $\nu = 9,44$  ГГц, мощностью излучения  $MP = 10,02$  мВт и модулирующей способностью  $MA = 2,96$  Гс. Каждый спектр дополнялся выборкой поля от 1000 до 5000 Гц ( $SW = [1000; 5000]$  Гц) с  $NC = 8$  накоплениями и количеством точек на спектр  $C = 1024$  Гц. Параметры резонатора не изменялись при температурах выше комнатной, что было подтверждено экспериментами с контрольной точкой (DPH). Также в диапазоне температур

110-290 К на спектрометре Bruker EMX/Plus с параметрами  $\nu = 9,46$  ГГц,  $MW = 2,00$  мВт,  $MA = 1,00$  Гс,  $SW \approx [0; 7000]$  Гс,  $NS = 1$ ,  $SI = 7000$  (Таблица 3) был протестирован.

Таблица 3 – Температуры фазовых переходов комплексов меди (II)

Соединение	$T_{Cr-N}$ , К*	$T_{N-I}$ , К*	
I	421	486	
II	412	500	
III	401	482	
IV	400.5	478	
V	404	478	
VI	394	460	
VII	382	452	

\* Cr – кристаллическая фаза, N – нематическая фаза, I – изотропная фаза.

Как уже было упомянуто, монокристаллы данного комплекса представляют собой вытянутые пластинчатые кристаллы. Из-за этого угловая зависимость была изучена только для одной ориентации монокристалла, которая проходит вдоль длинной оси, как показано на рисунке 5.

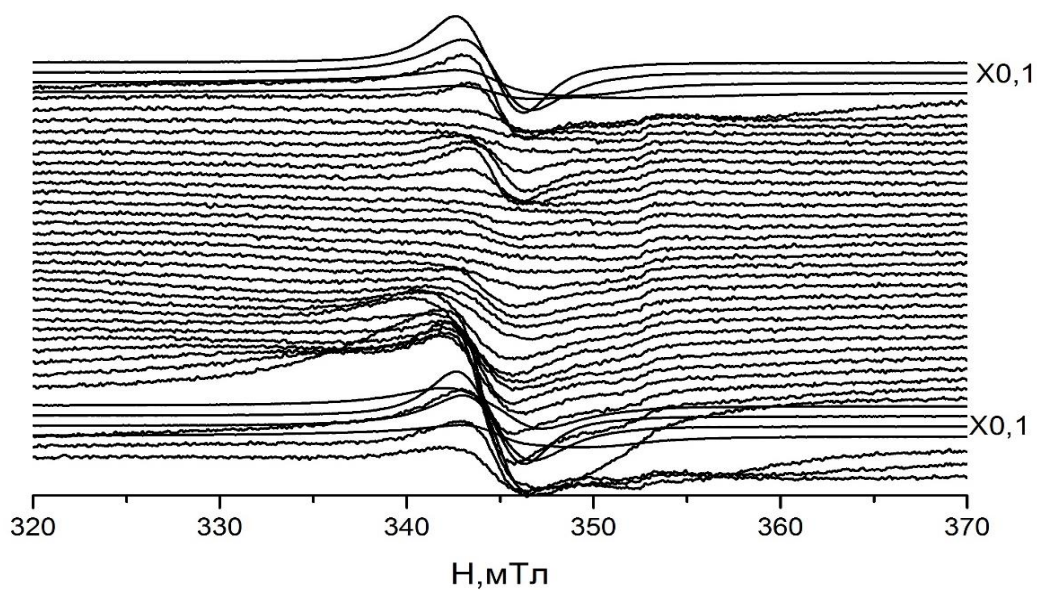


Рисунок 5 – Угловая зависимость спектров ЭПР при температуре 300 К

На угловой зависимости было отмечено сдвигание положения линии, которое вызвано анизотропным сверхтонким взаимодействием электронного спина иона меди ( $S=1/2$ ) со своим ядерным спином ( $I=3/2$ ). Для описания этой зависимости был использован спин-гамильтониан:

$$H = \beta \mathbf{gHS} + \mathbf{SAI}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{g}$  - g-тензор,  $\mathbf{A}$  –тензор сверхтонкого взаимодействия.

Для моделирования спектров использовался пакет программ EasySpin [8]. В результате были определены параметры:  $g_x=g_y=2.045\pm 0.003$ ,  $g_z=2.18\pm 0.003$ ,  $A_x=A_y=30\pm 6$  МГц,  $A_z=360\pm 20$  МГц, которые характерны для иона меди в плоскоквадратном окружении [9]. Результаты расчета представлены на рисунке 6.

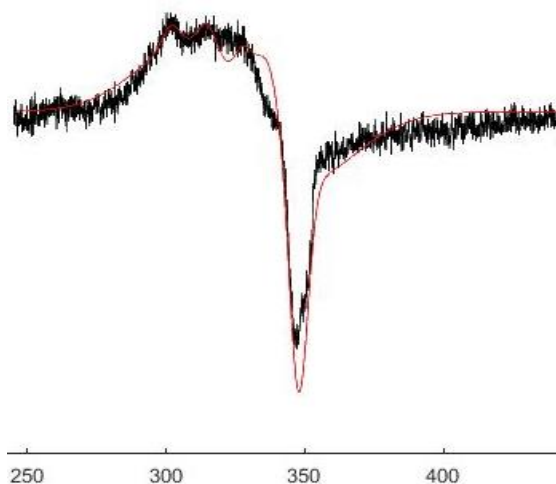


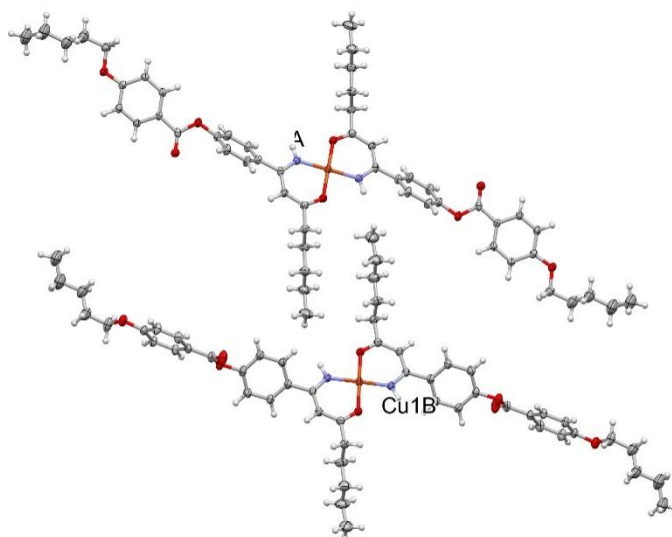
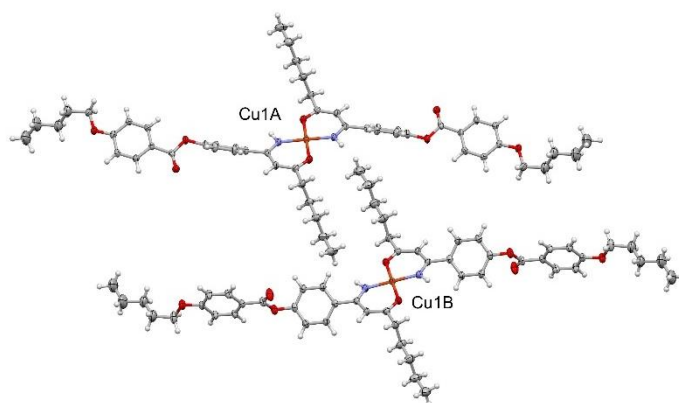
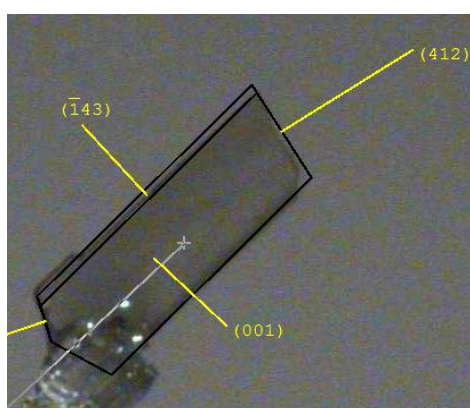
Рисунок 6 – Экспериментальные (черная линия) и рассчитанные спектры ЭПР (красная линия) для двух ориентаций кристалла

Путем сопоставления экспериментальных и расчетных спектров были установлены параметры, характеризующие симметрию окружения иона меди в кристаллической упаковке:  $g_x = g_y = 2.067\pm 0.005$ ;  $g_z = 2.196\pm 0.005$ ;  $A_x = A_y = 55\pm 5$  МГц;  $A_z = 405\pm 10$  МГц. Уменьшение значения  $A_z$  может быть обусловлено отклонением комплекса от планарной структуры. Однако уширение линий ЭПР, вызванное диполь-дипольными и обменными взаимодействиями в монокристалле, не дало возможности четко разделить два типа центров меди, определенных методом РСА. Полученные

экспериментальные данные дают возможность для проведения большого количества теоретических расчетов, включая метод DFT, которые уже находятся в процессе и будут опубликованы отдельно.

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РСА показали, что комплекс образует кристаллы в форме пластинок (рисунок 7а). Была расшифрована и уточнена структура комплекса в триклинной пространственной группе  $P-1$ . Две молекулы комплекса расположены в частных положениях элементарной ячейки с триклинной симметрией - центрах симметрии. Это означает, что две половинки молекул являются независимыми.



а

б

Рисунок 7 – (а) Фотография монокристалла и индексы Миллера основных его граней; (б) Геометрия молекулярных комплексов в кристалле

В кристаллической структуре, неводородные атомы были представлены вероятностными эллипсоидами тепловых колебаний с учетом вероятностной составляющей ( $p = 30\%$ ), атомы водорода были моделированы как произвольные сферы различных радиусов.

Комплексы имеют плоскую квадратную структуру хелатирующего узла, определяющее их мезоморфные свойства (рисунок 7б). Ионы меди координированы двумя атомами азота и двумя атомами кислорода от двух лигандов, т.е. N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> донорное окружение, расстояния от атомов меди до атомов кислорода и азота в молекулах А и В равны: N1A-Cu1A 1.894(4) Å, O3A-Cu1A 1.914(3) Å, N1B-Cu1B 1.878(4) Å, O3B-Cu1B 1.932(3) Å.

Геометрия двух молекулярных комплексов заметно различается, в первую очередь это связано с различным разворотом ароматических циклов в молекулах и конформацией алкильных заместителей. Наглядно об этом можно судить из (рисунка 8), на котором приведено условное наложение двух молекул комплекса друг на друга.

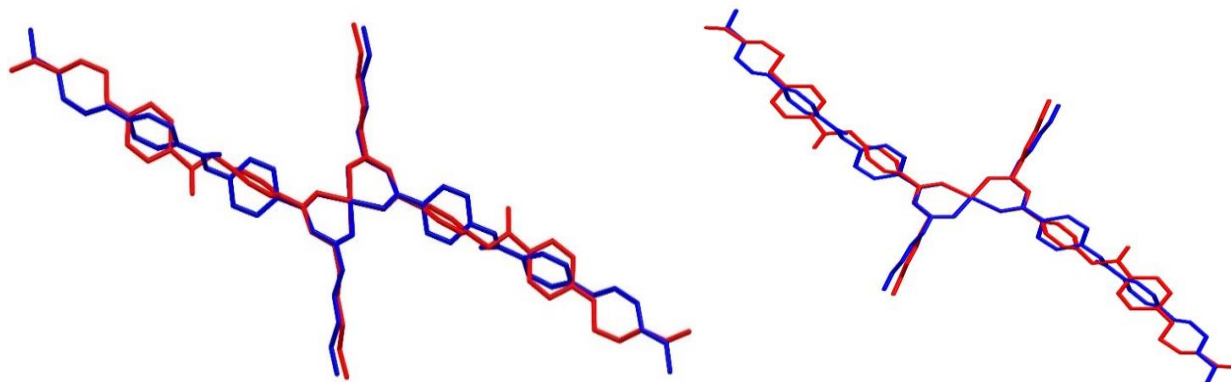


Рисунок 8 – Условное наложение двух молекул соединения, две симметрически независимые молекулы показаны разным цветом, атомы водорода не показаны

Основную структуро-формирующую роль в кристаллах соединения выполняют неклассические водородные связи С-Н...О типа и С-Н...л электронные контакты с участием ароматических фрагментов молекул. Несколько проекций системы межмолекулярных водородных связей С-Н...О



типа (показаны пунктиром сиреневого цвета) и С-Н... $\pi$  контактов (показаны пунктиром синего и голубого цветов) в кристалле (рисунок 9). Параметры С-Н...О взаимодействий: C18В-Н18В...О15А [1-х,1-у,1-з],  $d(\text{H18В...O15A})$  2.59 Å,  $d(\text{C18В...O15A})$  3.493(6) Å,  $\angle(\text{C18В-Н18В...O15A})$  165; C21А-Н210...О15А [1-х,-у,1-з],  $d(\text{H210...O15A})$  2.57Å,  $d(\text{C21А...O15A})$  3.406(6)Å,  $\angle(\text{C21А-Н210...O15A})$  149.

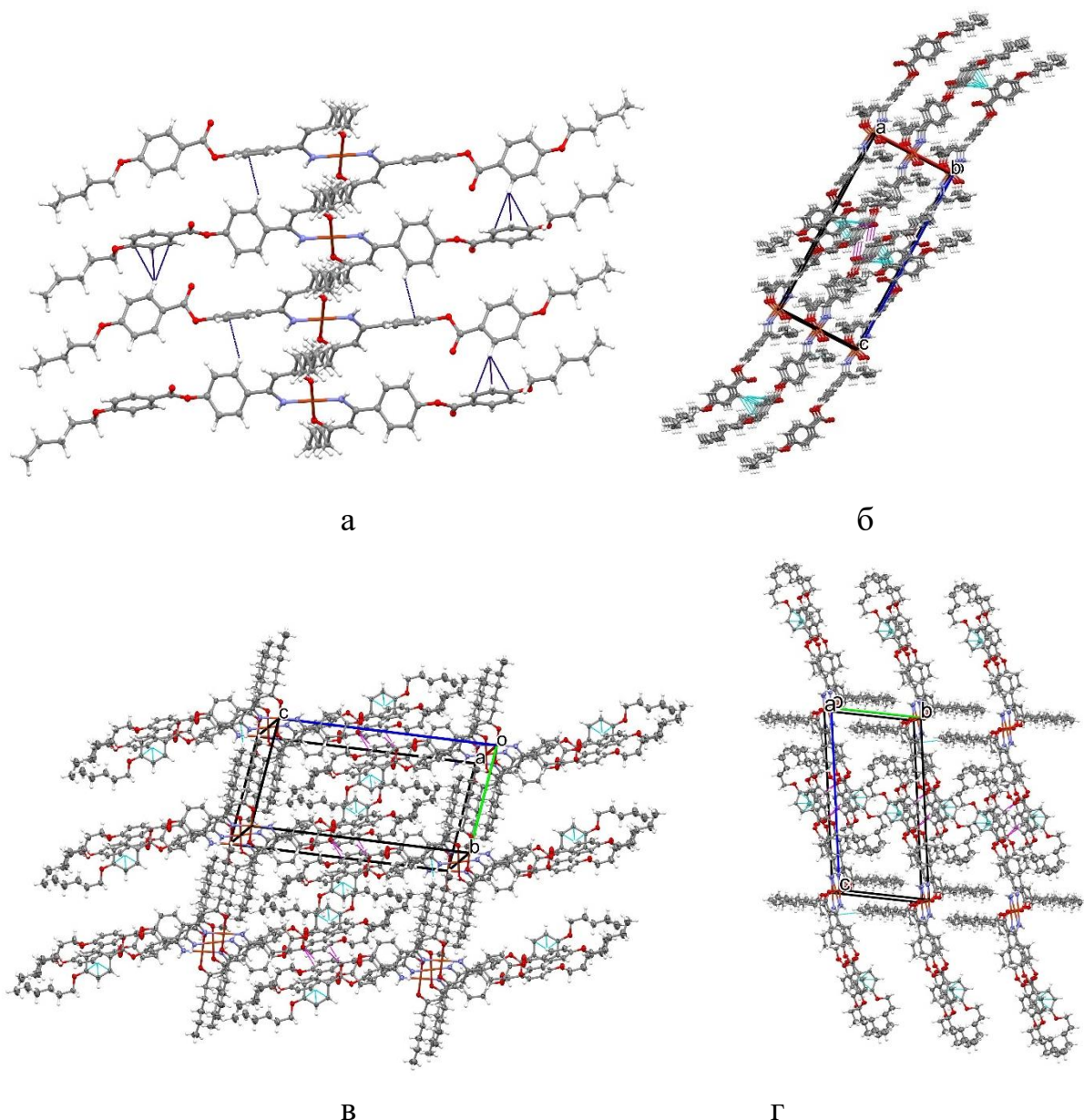


Рисунок 9 – Проекция системы межмолекулярных водородных связей:  
 а – бесконечная цепочка вдоль кристаллографического направления  $0a$ ;  
 б – располагается параллельно кристаллографической плоскости  $0ab$ ;  
 в, г – супрамолекулярных 2D-структур вдоль кристаллографического направления  $0c$

Отметим, что NH-группы молекул комплекса не принимают участия в каких-либо взаимодействиях, по-видимому, из-за стерических ограничений. Благодаря centrosymmetrically расположению молекул комплекса в кристалле все образуемые межмолекулярные взаимодействия оказываются идентичными с обеих сторон вытянутой молекулы, так что реализация множественных C-H...π контактов ароматических фрагментов (с расстояниями H...C<sub>g</sub> (центр цикла) в диапазоне значений 2.60-3.00Å) (рисунок 9а) приводит к связыванию молекул друг с другом в бесконечную цепочку вдоль кристаллографического направления *0a* (рисунок 9а).

При этом C-H...O типа водородные связи между молекулами связывают подобные цепочки в двумерные супрамолекулярные мотивы – слои H-связанных молекул, располагающиеся параллельно кристаллографической плоскости *0ab* (рисунок 9б).

В общем, упаковка молекул в комплексном кристалле представляет собой параллельное перемещение описанных выше надмолекулярных двумерных структур вдоль кристаллографического направления *0c* (рис. 9б, д). При такой упаковке не достигается высокая плотность упаковки – расчетный коэффициент упаковки Китайгородской составляет 0,641, что ниже значений, типичных для кристаллов органических соединений (0,65-0,75), хотя общий размер полостей в кристалле, потенциально доступных для растворителей, не так велик и составляет 65.9Å<sup>3</sup>. Интересно отметить, что две независимые молекулы, заметно различающиеся своей геометрией, образуют в кристаллах отдельные слои (рисунок 10), а наибольшая по площади грань пластинчатого монокристалла совпадает с кристаллографической плоскостью (001) (рисунок 7а), в которой располагаются концевые фрагменты алкильных цепочек. Таким образом данная поверхность должна проявлять заметные гидрофобные свойства, а сам кристалл обладать заметной анизотропией физических свойств.



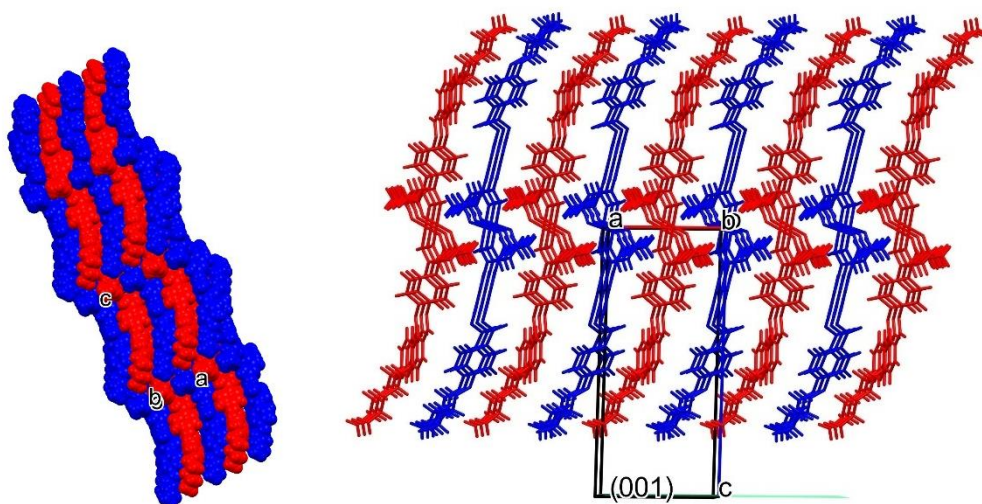


Рисунок 10 – Две проекции упаковки молекул комплекса в кристалле 3, две независимые молекулы показаны различным цветом. Плоскость (001) показана зеленым цветом

Соединения I – VII обладают особенностью, заключающейся в использовании  $\beta$ -енаминокетонов с первичной аминогруппой в качестве хелатирующих связей. Присутствие этих связей может оказывать значительное влияние на структуру хелатирующего узла и среднеформованные свойства веществ в различных фазовых состояниях. Стоит отметить, что ароматические циклы связей в молекулах С-комплексов соединены не напрямую, а путем сборки мостиков, присутствие которых также оказывает значительное влияние на природу и температуру промежуточной фазы, как было указано в работах [22, 29 – 31]. Комплексы меди (II), полученные на основе  $\beta$ -енаминокетонов без сложноэфирного мостика, демонстрируют смектифную мезофазу а [26]. Температуры фазового перехода всех исследуемых соединений приведены в таблице 3.

Спектры всех соединений, растворенных в толуоле с концентрацией  $\sim 5 \times 10^{-3}$  моль/л и охлажденных до температуры 110 К в резонаторе при скорости нагрева 30 К/мин, представляют собой анизотропную линию ЭПР с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (СТС) в параллельной и перпендикулярной ориентации и дополнительным пиком поглощения.

Параметры спектра подключения для соединения I равны  $g_{\perp}=2.039$ ,  $A_{\perp}=14.5$  Гс,  $g_{\parallel}=2.205$ ,  $A_{\parallel}=175$  Гс (рисунок 11). Они были рассчитаны с помощью программы, представленной в работе [32, 33]. Для других соединений значения коэффициента перегрузки не отличаются более чем на  $\pm 0,003$ , а для значений СТС - на  $\pm 0,15$  Гс.

Параметры спектра соединения I (Cr 421, N 486, I) в конденсированном состоянии при разных температурах близки к параметрам, полученным для комплексов меди (II) с азотно-кислородным транс-плоскоквадратным координатным узлом, где тензор  $g^*$  является осесимметричным:  $g_{\parallel}$  направлен вдоль короткой оси молекулы, а один из  $g_{\perp}$  расположен вдоль длинной оси (рисунок 12) [34]. В таблице 4 приведены параметры спектра соединения I при разных температурах, а на рисунке 11 показаны его спектры в конденсированном состоянии.

Из-за того, что порошкообразный образец состоит из ненаправленных доменов при температурах от 110 К до комнатной температуры (297 К), спектр ЭПР представляет собой анизотропную линию с частично разрешенным спектром СТС спектр 2 из-за сильного межмолекулярного спинового обмена (рисунок 11). При нагревании до температуры выше 421 К вещество переходит в нематическую фазу и частично ориентируется. В работе [35] было показано, что аналогичные комплексы меди (II) на основе  $\beta$ -енаминокетона с четырьмя бензольными кольцами и двумя енаминокетонными кольцами ориентированы своими длинными молекулярными осями вдоль приложенного внешнего магнитного поля из-за диамагнитного вклада лигандов (в основном колец) в анизотропию внешнего магнитного поля, который превышает парамагнитный вклад ионов меди. Поэтому спектр ЭПР в нематической фазе представляет собой линию, содержащую только один компонент, положение которого совпадает с положением перпендикулярного компонента (рисунки 11, 13).

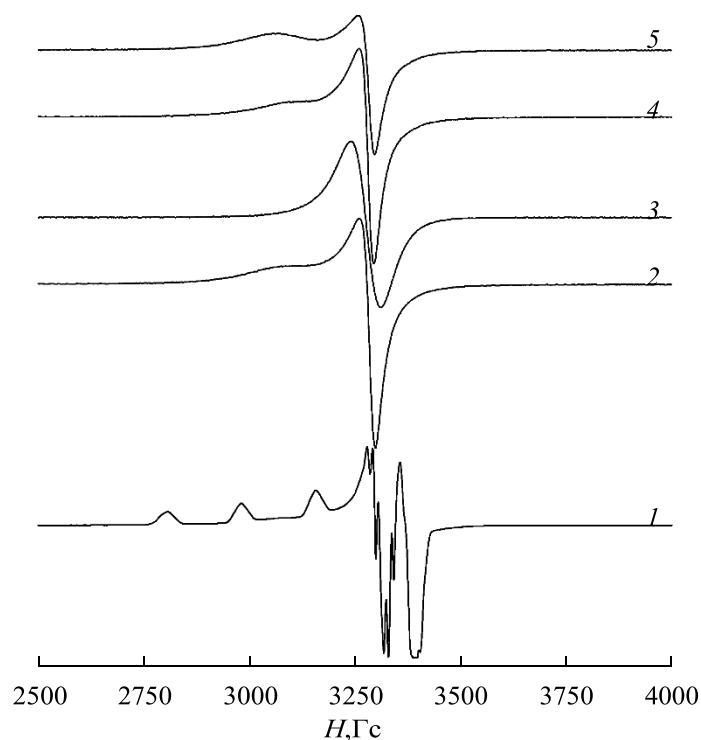


Рисунок 11 – Представлены спектры ЭПР соединения I в различных условиях: в растворе в толуоле при  $T=110$  К (1), в неориентированном состоянии при 297 К (2), в нематической фазе при 448 К (3), в сориентированном и закристаллизованном состоянии при 297 К (4) и после поворота ампулы с сориентированным и закристаллизованным образцом на  $90^\circ$  при 297 К (5)

Попытка улучшить ориентацию образца путем его удержания в резонаторе при температуре 448 К и магнитном поле 104 Гс в течение 10 минут не привела к значительным изменениям (амплитуды составляющих незначительно уменьшились), поскольку для определения порядка нематической фазы требуются более высокие магнитные поля [17].

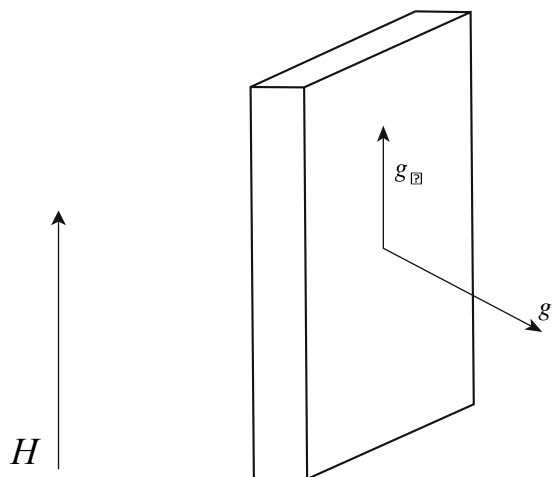


Рисунок 12 – Схематически представлено расположение компонент тензора  $g$  относительно осей молекулы

Сравнение значений изотропного  $g$ -фактора -  $g_0 = (g_{||} + 2g_{\perp})/3 = 2.070$  при 448 К и  $g_0 = 2,090$  при 110 К показывает, что конфигурация хелатирующего узла в широком диапазоне температур остается практически неизменной. Это говорит о том, что конфигурация хелатирующего узла мало меняется, даже когда система находится в изотропном состоянии. Однако, экспериментально подтвердить это предположение не удалось, так как точка освещения для всех семи образцов (452-500 К) превышает максимально допустимую для доступных резонаторов (448 К).

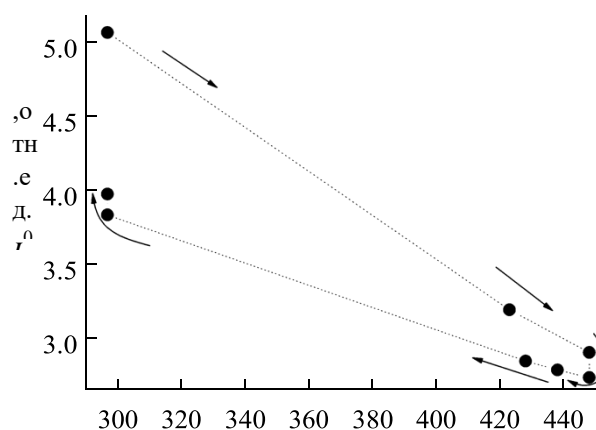
При охлаждении образца до температуры 428 К в пределах нематической фазы форма спектра практически не изменяется. Если продолжать охлаждение до комнатной температуры со скоростью 10 К/мин, образец кристаллизуется, домены частично восстанавливаются, и поэтому второй компонент снова появляется в спектре. Форма спектра и значения параметров при этом близки к исходному спектру 4 (рисунок 11).

Таблица 4 – Параметры спектров ЭПР ( $g^*$  фактора и  $\Delta$  – ширины линий на полувысоте) соединения I

Спектр*	Режим	T, К	$g_{\perp}$	$\Delta$ , Гс ⊥	$g_{\parallel}$	$\Delta$ , Гс ∥	$I_0$ , отн. ед.
1	Замороженный раствор	110	2.039	125	2.205	81	**
2	Нагрев	297		51	2.100	187	5.068
		423		47		179	3.190
3	Ориентация	448	2.057	85.5			2.900
		448		85			2.731
		438		85			2.782
4	Охлаждение	428		87.5			2.842
		297		61			2.100
5	Поворот на 90°	297		53		180	3.973

\* Спектр представлен на рисунке 11.

\*\* Нет возможности сравнить, так как запись спектра выполнена на разных спектрометрах.



T, К

Рисунок 13 – Зависимость интегральной интенсивности ЭПР сигнала ( $I_0$ ) соединения I от температуры

Спектрометр используемой магнитной системы позволяет исследовать угловую зависимость спектров образца, который ориентирован в него. Это связано с тем, что направление внешнего магнитного поля перпендикулярно оси ампулы. Полученный спектр 5 (рисунок 11) был получен после поворота ампулы с ориентированным и закристаллизованным образцом на 90 градусов при той же температуре. Из-за того, что длинные оси молекул теперь вращаются на 90 градусов относительно внешнего магнитного поля, компонент  $\nu$ , соответствующий спектру G, уменьшился по амплитуде, а G// увеличился.

Коэффициенты G оставшихся комплексов со второго по седьмой отличаются от указанных значений для первого соединения не более чем на 0,007, принимая во внимание разницу в температурах фазовых переходов.

Двойное интегрирование записанных спектров приводит к зависимости силы сигнала ( $i_0$ ) от температуры (рисунок 13). Управляющие эффекты влияют на зависимость от температуры Кюри. Поскольку ориентация промежуточной фазы в исследуемых объектах происходит вопреки вкладу в разницу магнитной чувствительности иона меди, значение  $I_0$  в направленном состоянии должно быть ниже, чем в изотропном состоянии при той же температуре, и после вращения из кристаллизованного направленного образца  $I_0$  должен увеличиваться, что приводит к снижению магнитной чувствительности иона меди. Это подтверждается результатами экспериментов (рисунок 13).

В целом, проведенные исследования подтвердили азотно-кислородную трансхелатную структуру хелатирующего узла в жидкокристаллических комплексах гомологического ряда бис {1 [4 (4 алкоксибензоилокси) фенил] 3 амил 1 аминопроп 1 ен Зонат} меди (II) с использованием ЭПР-спектроскопии. Также были изучены магнитные свойства и определено направление (||) ориентации молекул этого ряда во внешнем магнитном поле в мезофазном состоянии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выращен монокристалл жидкокристаллического комплекса меди (II) с  $\beta$  енаминокетонатом.
2. Проанализированы рентгеноструктурные данные по данному комплексу.
3. Координационный узел жидкокристаллического комплекса меди (II) с аминovinилкетонaм плоский и квадратный, по углам расположены атомы азота и кислорода. Данные ЭПР спектроскопии не только полностью подтвердили это, но и позволили изучить магнитные свойства этого узла.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Выражаю благодарность своему научному руководителю Туранову Александру Николаевичу за помощь выполнения дипломной работы.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Serrano, J.L. Metallomesogens: Synthesis, Properties, and Applications / Serrano J.L. // N.Y.: Wiley VCH Verlag GmbH, 1996. – 498 p.
2. Жидкокристаллические и ориентационные свойства мезогенных комплексов лантаноидов / Полищук А.Г., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., [и др.] // Кристаллография. – 1986. – № 31, вып. 3. – С. 466.
3. Маркин, А.П. Рентгеноструктурный анализ в исследовании процесса прессования композиционных материалов / А.П. Маркин, Г.Б. Бокай, М.А. Порай – Кошиц // Рентгеноструктурный анализ. – 1964. – С. 189.
4. Успехи химии / Полищук А.Г., Антипин М.Ю., Герр Р.Г., [и др.]. // Кристаллография. – 1989. – № 34.– вып. 1. – С. 122.
5. Успехи химии / Полищук А.Г., Антипин М.Ю., Тимофеева Т.В., [и др.]. // Кристаллография. – 1988. – Т.33. – С. 111.
6. Grafting of multiwalled carbon nanotubes with pyrazole derivatives: characterization, antimicrobial activity and molecular docking study / Kauhanka, U. M., & Kauhanka, M. M. // New metallomesogens with enamino-ketonato ligands. – 2006. – 213 – 218 p.
7. Исследование жидкокристаллических  $\beta$  енаминокетонатов меди (II) методом ЭПР / Ковганко В.Н., Ковганко Н.Н., Туранова О.А., [и др.]. // Координационная химия. – 2010. – Т. 36. – № 4. – С. 289.
8. Easy, S. a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Easy, S. Stoll, S., Schweiger A. // J. Magn. Res. – 2006. – Т. 178. – № 1. – С. 42–55.
9. Addison, A.W. Spectroscopic and redox properties of pseudotetrahedral copper (II) complexes. / A.W. Addison, H. Yokoi, // Their relation to copper proteins Inorg. Chem. – 1977. – Т. 16. – № 6. – С. 1341 – 1349.
10. SAINT Plus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A)/ APEX2 (Version 2.1) // Bruker Advanced X-ray Solutions; Bruker AXS Inc.: Madison, WI. – 2006.

11. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 2015. – № 71. – C.3–8.
12. Farrugia, L. J. WinGX suite for small – molecule single – crystal crystallography. / L. J. Farrugia, *J. Appl. // Crystallogr.* – 1999. – № 32. –C. 837–838.
13. Spek, A. L. Single – crystal structure validation with the program PLATON. / A. L. Spek, *J. Appl. // Crystallogr.* – 2003. – № 36. – C. 7–13.
14. visualization and analysis of crystal structures. / Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. Mercury, *J. Appl. // Crystallogr.* – 2006. – №39. – C. 453–457.
15. Metallomesogens: Retrospectives and Perspectives / Oro L.A. Espinet P., Esteruelas M.A., [и др.]. // *Coord. Chem. Rev.* – 1992. – V. 117. – 215p.
16. Continuous polymer fractionation / Bruce D.W. // *Dalton Trans.* – 1993. – V. 20. – 2983 p.
17. Metallomesogens: Synthesis, Properties, and Applications / Ed. Serrano J.L. // N.Y.: WileyVCH Verlag GmbH. – 1996. – 498 p.
18. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / Под редакцией Усольцевой В.А. // Иваново: Ивановский государственный университет (ИГУ). – 2004. – 546 p.
19. Исследование жидкокристаллических  $\beta$  енаминокетонатов меди (II) методом ЭПР/ BinnemansK., MoorsD. // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – № 12. – 3374p.
20. Liquid – crystalline / Date R., Bruce D. // *Liquid Crystals.* – 2004. – V. 31. – № 11. – 1435 p.
21. Исследование жидкокристаллических  $\beta$  енаминокетонатовмеди (II) методом ЭПР/ Clark S., Elliott J.M., Chipperfield J.R. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2002. – V. 5. – № 4. – 249 p.
22. Transition Metal – Mediated Polymerization of Isocyanides / Serrano J.L., Sierra T. // *Chem. Eur. J.* – 2000. – V. 6.

23. Фармацевтическая химия и фармакогнозия / Ковганко В.Н., Ковганко Н.Н. // Журнал органической химии. – 2006. – Т. 42. – № 6. – С. 925.
24. Journal of the American Chemical Society / Pietrasik U., Szydłowska J., Krowczyński A. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – № 30. – 8884p.
25. Исследование жидкокристаллических  $\beta$  енаминокетонатов меди (II) методом ЭПР/ Roll C.P., Martin A.G., Gorls H. et al. // J. Mater. Chem. – 2004. – V. 14. – № 11. – 1722p.
26. Туранова О. А. Жидкокристаллические координационные соединения некоторых  $\beta$ -аминовинилкетонов. Синтез, строение и свойства / О. А. Туранова, Ю.Г. Галяметдинов, И.В. Овчинников // Изв. РАН. Сер. хим. – 2001. – № 5. – С. 771.
27. Исследование жидкокристаллических  $\beta$  енаминокетонатов меди (II) методом ЭПР/ Туранова О.А., Туранов А.Н., Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г. // Коорд. химия. – 2005. – № 10. – С. 796.
28. Сопряженные енионы в синтезе полифункциональных алкинов, диенов, карбо- и гетероциклов / Туранова О.А., Галяметдинов Ю.Г. // Журн. общ. химии. – 2006. –Т. 76. – № 7. –С. 1143.
29. Туранова О.А. Жидкокристаллические координационные соединения некоторых  $\beta$ -аминовинилкетонов. Синтез, строение и свойства/ О.А. Туранова, S. A. Hudson, P.M. Maitlis // Chem. Rev. – 1993. – V. 93. – № 3. – 861p.
30. Metallomesogens: Retrospectives and Perspectives / Gimenez R., Lydon D.P., Serrano J.L. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2002. – V. 6.– № 6. – 527p.
31. Ferrocene-Containing Liquid Crystals / Donnio B., Bruce D.W. // Struct. Bond. – 1999. – V. 95. –193 p.
32. Овчинников И.В., Радиоспектроскопия конденсированных сред / И.В. Овчинников, В.Н. Константинов, М.М. Зарипова // М.Наука. – 1990. – С. 90.

33. Электронный парамагнитный резонанс металломезогенов железа, хрома и меди / Константинов В.Н., Овчинников И.В., Домрачева Н.Е. // Журн. структур. химии. – 1984. –Т. 25. – № 2. –С. 19.
34. ЭПР и структура комплексов меди (II) с N, O, P, S – содержащими лигандами / Yokoi H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1974. –V. 47. – № 12. – 3037p.
35. Metallomesogens: Retrospectives and Perspectives/ Bikchantaev I., Galyametdinov Yu., Prosvirin A. [и др.]. // Liquid Crystals. – 1995.
36. Маркин, А.П. Рентгеноструктурный анализ в исследовании процесса прессования композиционных материалов/ А.П. Маркин, Г.Б. Бокай, М.А. Порай-Кошиц // Рентгеноструктурный анализ, М. – 1964. – С. 492.
37. Основные понятия структурного анализа / Шишаков Н.А., // Изд-во Академии наук СССР. – 1961. – С. 365.