

Научная статья

УДК 544.252.2:544.18:544.164

**ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) ПО ДАННЫМ
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Ксения Андреевна Романова*, Юрий Геннадьевич Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 29.09.2021,
Одобрена 15.10.2021,
Принята 21.10.2021

Ключевые слова:

комплексы лантаноидов,
жидкие кристаллы,
квантово-химическое
моделирование,
координационные
полиэдры,
анизометрия

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты квантово-химического моделирования молекулярного строения некоторых жидкокристаллических (ЖК) β -дикетонатных комплексов лантаноидов(III) ($\text{Ln(III)} = \text{La(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Gd(III)}, \text{Tb(III)}, \text{Ho(III)}, \text{Er(III)}, \text{Yb(III)}, \text{Lu(III)}$). Рассмотрена взаимосвязь между геометрическими параметрами комплексов, особенностями строения их координационных полиэдров и проявлением у них ЖК-свойств. Установлены значения анизотропии геометрии молекул, при которых наблюдаются ЖК-свойства, и их зависимость от радиуса иона Ln(III) . С помощью параметров полиэдров Вороного-Дирихле проанализированы особенности строения первой координационной сферы комплексов Ln(III) . Изучена корреляция данных параметров с температурами фазовых переходов соединений в смектическую мезофазу и в изотропную жидкость.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.1.16

Для цитирования:

Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Особенности координационных полиэдров и жидкокристаллических свойств комплексов лантаноидов(III) по данным квантово-химического моделирования // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 1. С. 16–26.

*Автор для переписки: ksenuya@mail.ru

© Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г., 2022

Research Article

**PECULIARITIES OF COORDINATION POLYHEDRA AND LIQUID CRYSTALLINE
PROPERTIES OF LANTHANIDE(III) COMPLEXES ACCORDING
TO QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION**

Kseniya A. Romanova*, Yuriy G. Galyametdinov

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 29 September 2021,
approved 15 October 2021,
accepted 21 October 2021

Key words:

lanthanide complexes,
liquid crystals,
quantum-chemical simulation,
coordination polyhedra,
anisometry

ABSTRACT

The results of quantum-chemical simulation of the molecular structure of some liquid crystalline (LC) β -diketonate lanthanide(III) ($\text{Ln(III)} = \text{La(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Gd(III)}, \text{Tb(III)}, \text{Ho(III)}, \text{Er(III)}, \text{Yb(III)}, \text{Lu(III)}$) complexes are presented. The relationship between geometric parameters of the complexes, structural features of their coordination polyhedra, and LC properties was studied. Geometry anisotropy values of the complexes, which determine LC properties, and their dependence on the radius of Ln(III) ion were defined. The parameters of the Voronoi-Dirichlet polyhedral method were used to analyze the first coordination sphere of Ln(III) complexes. The correlation of these parameters with phase transition temperatures of the substances smectic mesophase and isotropic liquid was studied.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.1.16

For citation:

Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Peculiarities of coordination polyhedra and liquid crystalline properties of lanthanide(III) complexes according to quantum-chemical simulation. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (1), 16–26 (in Russ.).

*Corresponding author: ksenuya@mail.ru

© Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G., 2022

Введение

Уникальные физико-химические свойства, повышенная эффективность излучения и способность проявлять жидкокристаллические (ЖК) свойства определяют перспективность применения лантаноидсодержащих мезогенов в оптоэлектронике, фотонике и биомедицине в качестве компонентов солнечных элементов, оптических усилителей и волокон, дисплеев, диодов, устройств хранения информации, биомаркеров и контрастных агентов при томографии [1–3]. Многофункциональные люминесцентные материалы на их основе могут управляться слабыми внешними магнитными и электрическими полями, в то время как анизотропия их магнитной восприимчивости значительно превышает величины органических жидких кристаллов [4, 5]. Отличительное фотофизическое поведение данных веществ, значительные времена жизни возбужденных состояний и стоксовы сдвиги, высокая интенсивность люминесценции и узкие полосы излучения объясняются характерными f - f -переходами во внутренней $4f$ -оболочке ионов лантаноидов(III) (Ln(III)), а также эффективным внутримолекулярным переносом энергии с возбужденных состояний органических лигандов на Ln(III) [6, 7]. Следовательно, люминесцентные свойства данных веществ определяются в первую очередь природой центрального иона и эффективностью поглощения лигандов. Большинство исследований данных соединений направлено на поиск лигандов, которые смогут придать комплексам ЖК-свойства и достаточную эффективность люминесценции. Из всевозможных лигандов, используемых при синтезе комплексов Ln(III) , одними из наиболее многообещающих и способных обеспечивать высокую эффективность передачи энергии являются β -дикетоны [1–4].

Изучить молекулярное строение лантанидо-мезогенов экспериментально весьма затруднительно вследствие наличия в их структуре большого числа длинных алкильных заместителей и невозможности вырастить монокристалл для рентгено-

структурного анализа [4, 5, 8]. Поэтому квантово-химические методы моделирования стали одними из наиболее важных инструментов изучения их строения, структуры и свойств. Однако наличие тяжелого иона Ln(III) и большого числа атомов значительно усложняет процессы их моделирования.

Большинство работ по квантово-химическому моделированию комплексов Ln(III) включает изучение соединений без ЖК-свойств [9–18]. При этом в основном используют полуэмпирические методы или теорию функционала плотности (DFT) [9–15]. Модель SMLC [9, 10] была специально разработана для моделирования равновесной геометрии комплексов Ln(III) в основном состоянии и процессов поглощения света их лигандным окружением. Несмотря на большую скорость расчета результаты моделирования данным полуэмпирическим подходом сильно зависят от параметризации и могут быть завышенными. Многие исследования структурных и оптических свойств лантаноидсодержащих соединений основаны на методах DFT и ее зависящей от времени вариации TDDFT [11–15]. Многоконфигурационные подходы теории возмущений и полного активного пространства орбиталей [11, 16–18] также были успешно использованы для предсказания возбужденных состояний комплексов Ln(III) с целью оценки эффективности их люминесценции, в том числе при изучении биядерных комплексов Ln(III) [18]. При этом рассматривались соединения без ЖК-свойств и с лигандами более простого строения, чем в мезогенных комплексах. Применение данных подходов позволяет моделировать одновременно синглетные и триплетные состояния с одинаковой точностью, что особенно важно в случае дальнейших расчетов матричных элементов спин-орбитального взаимодействия, соответствующих констант скоростей, оптических переходов. В нашем недавнем исследовании [19] метод *ab initio* молекулярной динамики и DFT были применены для изучения процессов надмолекулярной организации и особенностей ЖК-поведения мезогенных комплексов La(III) с замещенными

β -дикетонами и основаниями Льюиса. В результате была изучена взаимосвязь между их структурными свойствами, числом и природой мезофаз. Тем не менее в большинстве работ по моделированию соединений Ln(III) рассматриваются комплексы с небольшими лигандами, которые не проявляют какого-либо ЖК-поведения.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны термотропные ЖК-комплексы Ln(III), являющиеся редким примером термостабильных полиморфных металломезогенов, легко ориентируемых внешними электрическими и магнитными полями [4, 5, 8, 19]. Наличие иона Ln(III) не только увеличивает анизотропию магнитной восприимчивости и оптическую чувствительность функциональных материалов на их основе, но также обеспечивает им эффективные люминесцентные свойства [1–6]. Особые ЖК-свойства, наличие смектической и нематической мезофаз с низкой вязкостью, проявляемые соединениями в широком диапазоне температур в сочетании с уникальными фотофизическими и магнитными свойствами [4, 5, 8, 19], определяют перспективы их разнообразного практического применения и интерес для экспериментального и теоретического изучения. В данной работе была проведена оптимизация геометрии ЖК-комплексов Ln(III) (Ln(III) = La(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III), Lu(III)), определены величины их геометрической анизотропии с целью оценки особенностей ЖК-поведения соединений. Рассчитанные значения параметров полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) были использованы для оценки особенностей строения первой координационной сферы комплексов.

Методика моделирования

На основании ранее проведенных нами исследований мезогенных комплексов Ln(III) [8, 18, 20] для оптимизации геометрии комплексов в основном состоянии был использован метод DFT с обменно-корреляционным функционалом PBE [21], реализованный в программе *Priroda 06* [22, 23]. Учет релятивистских эффектов для ионов Ln(III) осуществлялся с помощью релятивистского базисного набора rL11, для остальных атомов был использован rL1 [24]. Оба представляют собой

аналоги корреляционно-согласованных поляризационных дважды валентно-расщепленных базисных наборов Даннинга *cc-pVDZ* и *cc-pCVDZ*, соответственно. Расчеты проводились без учета симметрии комплексов в газовой фазе.

Виды координационных полиэдров комплексов Eu(III) были идентифицированы с помощью программы SHAPE и соответствовали наименьшим рассчитанным отклонениям наборов точек (положений атомов оптимизированных геометрий) непрерывной формы от вершин идеальных эталонных многогранников [25–27]. Для анализа ПВД соединений был использован структурно-топологический программный пакет *ToposPro V. 5.3.3.4* [28].

Результаты и их обсуждение

Исходная геометрия ЖК β -дикетонатных комплексов Ln(III) (рис. 1) для процесса оптимизации была получена путем замены лигандов в модельных комплексах Ln(III) [29–31] из Кембриджской базы структурной данных [32] на лиганды, придающие соединениям ЖК-свойства. На основе проведенных ранее исследований [4, 5, 8, 19] для расчета было выбрано по одному изомеру для каждого из исследованных комплексов Ln(III) с наиболее энергетически выгодным расположением β -дикетонов, при котором длинные алкильные заместители в лигандах ориентированы перекрестно и стерически не мешают друг другу. Разница в энергиях между изученными изомерами составляла не более 4 кДж/моль.

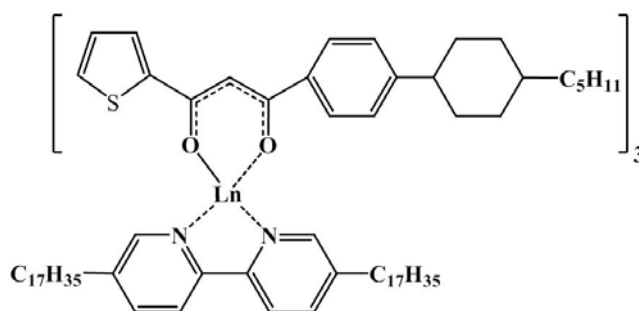


Рис. 1. Структурная формула изученных комплексов Ln(CPDK₅-Th)₃Bpy₁₇₋₁₇

Fig. 1. Structure of the studied complexes Ln(CPDK₅-Th)₃Bpy₁₇₋₁₇

В ходе оптимизации геометрии комплексов возникли небольшие искажения координационных полиэдров вследствие стерических затруднений, вызванных концевыми заместителями в лигандах. В качестве примера на рис. 2 приведена полученная в результате оптимизации геометрия комплекса Eu(III). Анализ оптимизированных геометрий комплексов Ln(III) с помощью программы *SHAPE* показал, что координационный полиэдр практически у всех комплексов представляет собой слегка искаженную квадратную антипризму так же, как и у выбранных модельных комплексов. Ранее [19] у мезогенных комплексов La(III) со схожим β -дикет-

тоном и 1,10-фенантролином в качестве четвертого лиганда был определен в качестве полиэдра треугольный додекаэдр. Следовательно, можно предположить, что основание Льюиса определяет тип координационного полиэдра в представленных комплексах Ln(III). Также данные полиэдры соответствуют точечной группе симметрии C_1 , являются хиральными и часто встречаются в комплексах Ln(III) с координационным числом 8 [33–35]. Структурные параметры оптимизированных геометрий комплексов, усредненные длины связей Ln – O, C – O и Ln – N, а также некоторые углы представлены в табл. 1.

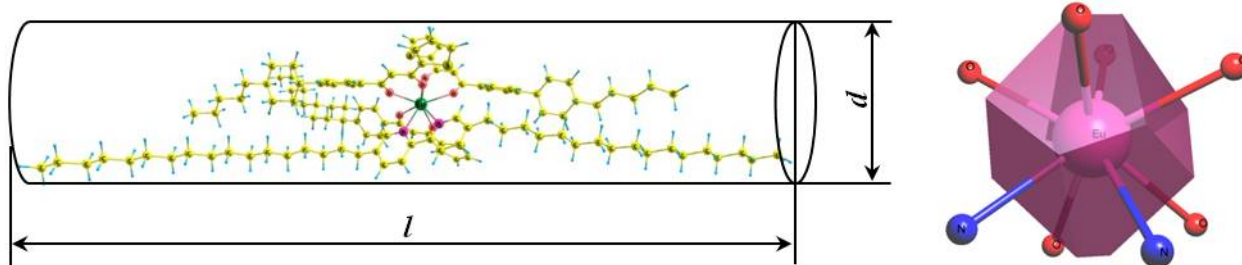


Рис. 2. Оптимизированная геометрия и полиэдр Вороного-Дирихле комплекса Eu(CPDK₅-Th)₃Bpy₁₇₋₁₇

Fig. 2. Optimized structure and Voronoi-Dirichlet polyhedron of Eu(CPDK₅-Th)₃Bpy₁₇₋₁₇ complex

Таблица 1. Некоторые структурные параметры (усредненные длины связей в Å, углы в градусах) комплексов Ln(CPDK₅-Th)₃Bpy₁₇₋₁₇

Table 1. Some structural parameters (averaged bond lengths in Å, angles in degrees) of Ln(CPDK₅-Th)₃Bpy₁₇₋₁₇ complexes

Комплекс	Ln–O	C–O	Ln–N	OLnO ¹	NLnN	NLnO ²	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l/d</i>
1 La(CPDK ₅ -Th) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	2,62	1,26	2,59	64,8	63,9	71,5	50,23	19,47	2,58
2 Nd(CPDK ₅ -Th) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	2,46	1,27	2,53	64,6	65,4	71,3	50,46	18,00	2,80
3 Sm(CPDK ₅ -Th) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	2,46	1,27	2,58	63,9	64,7	71,3	50,27	19,93	2,52
4 Eu(CPDK ₅ -Th) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	2,42	1,28	2,51	62,5	65,6	71,8	50,67	19,67	2,58
5 Gd(CPDK ₅ -Th) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	2,39	1,27	2,46	65,5	67,1	71,1	50,48	19,41	2,60
6 Tb(CPDK ₅ -Th) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	2,43	1,28	2,52	61,9	65,4	72,3	50,39	18,37	2,74
7 Ho(CPDK ₅ -Th) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	2,39	1,27	2,48	65,1	66,5	71,1	50,56	19,47	2,60
8 Er(CPDK ₅ -Th) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	2,35	1,27	2,38	67,1	68,8	70,9	50,30	19,55	2,57
9 Yb(CPDK ₅ -Th) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	2,32	1,27	2,39	66,2	68,3	70,8	50,22	19,75	2,54
10 Lu(CPDK ₅ -Th) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	2,33	1,28	2,45	63,9	67,0	71,7	50,30	19,28	2,61
11 Nd(TTA) ₃ Bpy [29] ³	2,44	1,27	2,70	72,2	63,3	73,2	–	–	–
12 Eu(TTA) ₃ Bpy [30]	2,35	1,26	2,58	72,1	62,1	73,8	–	–	–
13 Ho(HTA) ₃ Bpy [31] ⁴	2,31	1,26	2,53	72,8	63,2	74,6	–	–	–
14 Yb(HTA) ₃ Bpy [31]	2,28	1,27	2,50	73,6	64,1	74,5	–	–	–

Примечание: ¹OLnO – усредненное значение углов между ионом Ln(III) и атомами O в одном β -дикетоне; ²NLnO – усредненное значение углов между атомом N, Ln(III) и ближайшим атомом O; ³TTA – 4,4,4-трифтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандион, Bpy – 2,2'-бипиридин; ⁴HTA – 4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-(2-тиенил)-1,3-бутандион

Структурные параметры оптимизированных геометрий комплексов Ln(III) (табл. 1) находятся в типичном диапазоне для соединений Ln(III) со схожим лигандным окружением [29–31]. Средняя длина связи Ln – O в оптимизированных геометриях всех изученных комплексов помимо La(III) варьируется от 2,46 до 2,32 Å, тогда как в экспериментальных данных для модельных комплексов Ln(III) без длинных заместителей составляет от 2,44 до 2,28 Å. Наибольшее значение длины связи Ln – O (2,62 Å) соответствует комплексу La(III). Длина связи Ho – N составляет 2,48 Å, что соотносится с экспериментальным значением 2,53 для модельного комплекса Ho(III). Соответствующие углы OLnO отличаются в пределах семи градусов. Разница в величинах углов NLnO у ЖК и модельных комплексов составляет не более четырех градусов. Рассчитанные длины связей Ln – N в изученных комплексах оказались на 0,1–0,2 Å длиннее по сравнению с модельными соединениями, в то время как рассчитанные углы NLnN – на 2–3° больше. В целом увеличение ионного радиуса Ln(III) в ряду комплексов Ln(CPDK_{5-Th})₃Vpy₁₇₋₁₇ приводит к уменьшению длины связи Ln – N и росту величины углов NLnN.

Введение длинных алкильных заместителей в структуру комплексов Ln(III) увеличивает анизотропию геометрии молекул, что является одним из основных критериев, позволяющих заранее прогнозировать наличие ЖК-свойств у веществ до их синтеза. Анизотропия геометрии может быть определена через отношение длины молекулы к диаметру фигуры вращения вокруг ее длинной оси (l/d) (рис. 2). У органических жидких кристаллов этот параметр варьируется в диапазоне от 4 до 8, у лантаноидсодержащих ЖК-комплексов, согласно нашим предыдущим исследованиям, от 2,5 до 3,5 [4, 5, 8, 19, 20]. По результатам квантово-химических расчетов анизотропия геометрии исследованных комплексов Ln(III) (табл. 1) достигает максимального значения ($l/d = 2,80$) у комплекса Nd(III) и минимального ($l/d = 2,52$) у комплекса Sm(III). Представленные в табл. 1 величины анизотропии оказались выше 2,5, поэтому все изученные комплексы Ln(III) проявляют ЖК-мезоморфизм, что подтверждается их экспериментальными исследованиями [36]. Согласно данным [36], в ходе нагрева изученные комплексы осуществляют сначала переход из кристаллического

состояния в смектическую мезофазу, а затем в изотропную жидкость.

Из анализа приведенных в табл. 1 значений следует, что для изученных комплексов величина анизотропии геометрии незначительно меняется в ряду Ln(III), при этом определенная зависимость не наблюдается. В рассматриваемых соединениях наибольший вклад в анизотропию вносит основание Льюиса – Vpy₁₇₋₁₇.

В работе [36] отмечалось, что значения температур плавления комплексов Ln(CPDK_{5-Th})₃Vpy₁₇₋₁₇ явным образом не зависят от радиуса иона Ln(III), однако при переходе от Nd(III) к Er(III) наблюдается их зигзагообразное изменение в пределах от 141 до 158 °C. Температура перехода комплексов в изотропную жидкость составляет порядка 222–236 °C, за исключением комплекса La(III), для которого она составляет 200 °C. Для объяснения наблюдаемых экспериментальных зависимостей обратимся к особенностям строения координационных полиэдров рассматриваемых комплексов Ln(III) с помощью ПВД.

Применение метода ПВД [37, 38] для изучения соединений Ln(III) позволяет выявить особенности координационного окружения ионов Ln(III), оценить влияние кристаллического окружения и силы межмолекулярных взаимодействий, объяснить фазовое поведение соединений. Полученные в результате расчета ПВД для изученных комплексов Ln(III) представляют собой выпуклые многогранники, поверхность которых сформирована плоскостями, проходящими перпендикулярно через середины связей Ln – O и Ln – N. В качестве примера на рис. 2 представлен ПВД для комплекса Eu(III). Рассчитанные для оптимизированных геометрий комплексов Ln(III) параметры ПВД представлены в табл. 2.

Степень асимметрии ближайшего окружения Ln(III) можно охарактеризовать с помощью нормированного второго момента инерции ПВД G_3 [39]. Данный параметр позволяет оценить степень искажения координационной оболочки и учитывает форму молекулы, ее химический состав, изменение энергии межмолекулярных взаимодействий между молекулой и ее окружением. Малые значения G_3 указывают на высокую степень сферичности окружения центрального атома, а большие – на наличие значительной асимметрии в расположении лигандов. Типичные значения G_3 для Ln(III)

с более простым лигандным окружением находятся в диапазоне 0,081–0,085 [38, 40]. Согласно рассчитанным данным (табл. 2), координационные полиэдры в оптимизированных геометриях практически всех комплексов кроме La(III) имеют близкие значения параметра G_3 от 0,0824 до 0,0812. Комплексу La(III) соответствует наибольшая

величина $G_3 = 0,0847$, что можно объяснить проявлением только у данного комплекса смектической В мезофазы в ряду Ln(III) и большей асимметрией в расположении лигандов. При переходе от La(III) к Lu(III) величина G_3 уменьшается, что можно объяснить менее значительными искажениями геометрии координационных полиэдров.

Таблица 2. Характеристики полиэдров Вороного-Дирихле и температуры фазовых переходов комплексов Ln(CPDK_{5-Th})₃Bpy₁₇₋₁₇

Table 2. Characteristics of Voronoi-Dirichlet polyhedra and phase transition temperatures of Ln(CPDK_{5-Th})₃Bpy₁₇₋₁₇ complexes

Комплекс		$V_{VDP}, \text{\AA}^3$	$R, \text{\AA}$	G_3	Фазовые переходы ¹ [36]	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
1	La(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	12,86	1,454	0,0847	Cr → SmB (143 °C) SmB → Iso (200 °C)	57
2	Nd(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	13,25	1,468	0,0824	Cr → SmA (157 °C) SmA → Iso (230 °C)	73
3	Sm(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	12,03	1,400	0,0813	Cr → SmA (152 °C) SmA → Iso (228 °C)	76
4	Eu(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	12,38	1,435	0,0813	Cr → SmA (158 °C) SmA → Iso (234 °C)	76
5	Gd(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	11,81	1,413	0,0812	Cr → SmA (152 °C) SmA → Iso (233 °C)	81
6	Tb(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	12,58	1,443	0,0813	Cr → SmA (156 °C) SmA → Iso (236 °C)	80
7	Ho(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	11,91	1,417	0,0812	Cr → SmA (153 °C) SmA → Iso (236 °C)	83
8	Er(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	11,02	1,381	0,0812	Cr → SmA (152 °C) SmA → Iso (232 °C)	80
9	Yb(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	10,79	1,371	0,0812	Cr → SmA (141 °C) SmA → Iso (226 °C)	85
10	Lu(CPDK _{5-Th}) ₃ Bpy ₁₇₋₁₇	11,09	1,383	0,0813	Cr → SmA (157 °C) SmA → Iso (222 °C)	81

Примечание: ¹Cr – кристаллическое состояние; SmB и SmA – смектические В и А мезофазы; Iso – изотропная жидкость

Объем ПВД (V_{VDP}) зависит от природы и валентного состояния центрального иона Ln(III), природы и электроотрицательности атомов лигандов, образующих с ним химические связи [37, 38, 41]. Все изученные комплексы имеют близкие объемы ПВД (табл. 2) порядка 11–13 \AA^3 вследствие схожей природы лигандного окружения и идентичных атомов, образующих связи с ионом Ln(III). При переходе в ряду комплексов Ln(III) от La(III) к Lu(III) наблюдается уменьшение объема ПВД на 14 %. Радиус сферических доменов (R) (табл. 2), объем которых равен объему ПВД, используется для характеристики атомов в определенной среде [42]. Величина R отражает также из-

менение энергии межмолекулярных взаимодействий между молекулой и ее окружением. При переходе от La(III) к Lu(III) величины R и V_{VDP} в среднем уменьшаются.

Из данных табл. 2 следует, что изменения параметров R и V_{VDP} при переходе от La(III) к Lu(III) коррелируют с изменениями в температурах их фазовых переходов [36]. К примеру, при замене La(III) на Nd(III) в составе ЖК-комплекса происходит повышение не только температур фазовых переходов, но и параметров ПВД R и V_{VDP} . Затем для комплекса Sm(III) наблюдается уменьшение данных величин и их увеличение в комплексе Eu(III).

В других ЖК-комплексах Ln(III) также можно проследить согласованные изменения параметров ПВД и температур фазовых переходов при перемене центрального иона. При этом наибольшие значения данных параметров наблюдаются у комплексов с самыми высокими температурами фазовых переходов (например, Nd(III) и Tb(III)). Наименьший объем V_{VDP} ($10,79 \text{ \AA}^3$) и радиус R ($1,371 \text{ \AA}$) соответствуют комплексу Yb(III) с самыми низкими температурами фазовых переходов.

Согласно результатам наших предыдущих экспериментальных и теоретических исследований [4, 5, 8, 18–20], ЖК-свойства комплексов Ln(III) в основном зависят от лигандного окружения. Однако помимо природы лигандов огромную роль играют взаимодействия вида Ln(III) – Ln(III) и Ln(III) – лиганд, потенциал кристаллического поля и структурные особенности полиэдров, которые также определяют ЖК-поведение и магнитные свойства комплексов Ln(III) [43–46]. Металлокомплексы Ln(III) с основаниями Шиффа также продемонстрировали влияние природы ионов на величину параметров кристаллического поля и магнитные свойства [46]. Направление ориентации молекул даже в слабом внешнем магнитном поле может быть изменено в зависимости от природы иона Ln(III) при одинаковом лигандном окружении. Строение полиэдров также влияет на параметры кристаллического поля комплексов Ln(III) и, как следствие, на анизотропию их свойств. Для рассмотренных в данной работе комплексов Ln(III) характерен полиэдр искаженная квадратная антипризма. В работе [43] для комплексов Ln(III) с близким лигандным окружением наблюдались три типа искажения полиэдров – тетрагональная призма, антипризма и додекаэдр с максимальной магнитной анизотропией при комнатной температуре для комплексов Dy(III), Tb(III) и Tm(III). Следовательно, природа центрального иона и его первая координационная сфера существенно влияют на анизотропию свойств мезогенных комплексов Ln(III).

Выводы

Квантово-химическое моделирование молекулярного строения ЖК-комплексов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{5-\text{Tb}})_3\text{Bpy}_{17-17}$ (Ln(III) = La(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III), Lu(III)) позволило оценить взаимосвязь

между величиной анизотропии геометрии соединений и проявляемыми ими ЖК-свойствами. Установлено, что наибольший вклад в анизотропию геометрии вносит Bpy_{17-17} . Оптимизированные геометрии комплексов были использованы для определения параметров ПВД, что позволило оценить различия в координационных полиэдрах комплексов Ln(III) с различной природой центрального иона. Наибольшее значение нормированного второго момента инерции ПВД G_2 наблюдалось у комплекса La(III), единственного в ряду Ln(III) проявляющего смектическую В мезофазу. Установлено, что природа центрального иона Ln(III) и его первой координационной сферы влияет на анизотропию свойств комплексов. Изменения параметров ПВД при переходе от La(III) к Lu(III) коррелируют с изменениями в температурах их фазовых переходов. Полученные в работе данные о строении и геометрических параметрах молекул ЖК-комплексов Ln(III) могут быть использованы в дальнейшем для расчета величины анизотропии магнитной восприимчивости, оценки магнитных и фотофизических свойств мезогенных комплексов Ln(III).

Благодарности: Квантово-химические расчеты и исследования были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН», а также оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № ГСГК-0064/21. Проект реализуется победителем конкурса на предоставление грантов преподавателям магистратуры благотворительной программы «Стипендиальная программа Владимира Потанина» Благотворительного фонда Владимира Потанина.

Acknowledgments: Quantum-chemical calculations and research were carried out using the MVS-10P and MVS-100K supercomputers of the Interdepartmental Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences, as well as the equipment of the Nanomaterials and Nanotechnologies Shared Use Center of Kazan National Research Technological University. This work was financially supported by project No. GSGK-0064/21. The project is being implemented by the winner of the Competition for the provision of grants to teachers of magistracy of the charitable program "Vladimir Potanin Scholarship Program" of the Vladimir Potanin Charitable Foundation.

Список источников / References

1. Bünzli J.-C.G. Lanthanide luminescence: from a mystery to rationalization, understanding, and applications. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* / ed. by J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky. Amsterdam: Elsevier, 2016, **50**, Ch. 287, 141–176. DOI: 10.1016/bs.hpcre.2016.08.003.
2. Bünzli J.-C.G. Rising stars in science and technology: luminescent lanthanide materials. *Europ. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017** (44), 5058–5063. DOI: 10.1002/ejic.201701201.
3. Guerra S., Dutronc T., Terazzi E., Buchwalder K.L., Guenee L., Deschenaux R., Eliseeva S.V., Petoud S., Piguet C. Taking a last look at lanthanidomesogens? The use of basic thermodynamics for programming the temperature domains of existence of luminescent liquid crystals. *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **340**, 79–97. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.11.013.
4. Knyazev A.A., Krupin A.S., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Luminescence and energy transfer in poly(N-vinylcarbazole) blends doped by a highly anisometric Eu(III) complex. *J. Coord. Chem.*, 2016, **69** (9), 1473–1483. DOI: 10.1080/00958972.2016.1185781.
5. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Yu.G. Influence of Lewis bases on the mesogenic and luminescent properties of homogeneous films of europium(III) tris(β -diketonate) adducts. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017** (3), 639–645. DOI: 10.1002/ejic.201601286.
6. Reid M.F. Theory of rare-earth electronic structure and spectroscopy. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* / ed. by J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky. Amsterdam: Elsevier, 2016, **50**, Ch. 284, 47–64. DOI: 10.1016/bs.hpcre.2016.09.001.
7. Carneiro Neto A.N., Teotonio E.E.S., de Sá G.F., Brito H.F., Legendziewicz J., Carlos L.D., Felinto M.C.F.C., Gawryszewska P., Moura Jr. R.T., Longo R.L., Faustino W.M., Malta O.L. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* / ed. by J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky. Amsterdam: Elsevier, 2019, **56**, Ch. 310, 55–162. DOI: 10.1016/bs.hpcre.2019.08.001.
8. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Теоретическое моделирование структуры и фотофизических свойств некоторых лантаноид-содержащих металломезогенов // *Жидк. крист. и практич. использ.* 2016. Т. 16, № 2. С. 80–89. [Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Theoretical simulation of structure and photophysical properties of some lanthanide-containing metallomesogens. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (2), 80–89. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.80].
9. Freire R.O., Simas A.M. The lanthanide contraction within the Sparkle model. *Intern. J. Quantum Chem.*, 2011, **111** (7–8), 1734–1739. DOI: 10.1002/qua.22878.
10. Filho M.A.M., Dutra J.D.L., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *RSC Adv.*, 2013, **3** (37), 16747–16755. DOI: 10.1039/C3RA41406J.
11. Seijo L., Barandiarán Z. Ab initio calculations on excited states of lanthanide containing materials. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* / ed. by J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky. Amsterdam: Elsevier, 2016, **50**, Ch. 285, 65–89. DOI: 10.1016/bs.hpcre.2016.03.003.
12. Georgieva I., Zahariev T., Aquino A.J.A., Trendafilova N., Lischka H. Energy transfer mechanism in luminescence Eu(III) and Tb(III) complexes of coumarin-3-carboxylic acid: A theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectroscopy*, 2020, **240**, 118591. DOI: 10.1016/j.saa.2020.118591.
13. Rohini Baral M., Kanungo B.K. Experimental and theoretical studies on structure, bonding and luminescence properties of Eu(III) and Tb(III) complexes of a new macrocyclic based 8HQ ligand. *J. Coord. Chem.*, 2019, **72** (9), 1497–1523. DOI: 10.1080/00958972.2019.1605064.
14. Beltrán-Leiva M.J., Páez-Hernández D., Arratia-Pérez R. Theoretical determination of energy transfer processes and influence of symmetry in lanthanide(III) complexes: methodological considerations. *Inorg. Chem.*, 2018, **57** (9), 5120–5132. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00159.
15. Shurygin A.V., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A., Sergienko V.I. Electronic structure and optical properties of Sm(III) and Eu(III) complexes with hexamethylphosphoramide. *J. Mol. Struct.*, 2020, **1205**, 127638. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127638.
16. Aravena D., Atanasov M., Neese F. Periodic trends in lanthanide compounds through the eyes of multireference ab initio theory. *Inorg. Chem.*, 2016, **55** (9), 4457–4469. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00244.
17. Kurbatov I.A., Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Zhikhareva P.A., Vovna V.I. A study of luminescence excitation of polymeric europium(III) methacrylate: CASSCF/XMCQDPT2. *J. Struct. Chem.*, 2020, **61** (8), 1195–1202. DOI: 10.1134/S002247662008003X.
18. Romanova K.A., Freidzon A.Ya., Bagaturyants A.A., Galyametdinov Yu.G. Ab initio study of energy transfer pathways in dinuclear lanthanide complex of europium(III) and terbium(III) ions. *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118** (47), 11244–11252. DOI: 10.1021/jp509492e.

19. Romanova K.A., Kremleva A.V., Galyametdinov Yu.G. Ab initio molecular dynamics study of the structure and supramolecular organization in mesogenic lanthanum(III) complexes with β -diketones and Lewis bases. *Intern. J. Quantum Chem.*, 2020, **121** (7), e26569. DOI: 10.1002/qua.26569.
20. Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Influence of structural anisotropy on mesogeneity of Eu(III) adducts and optical properties of vitrified films formed on their base. *Inorg. Chem.*, 2015, **54** (18), 8987–8993. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01617.
21. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77** (18), 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
22. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **281** (1–3), 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
23. Laikov D.N. PRIRODA. Electronic Structure Code, 2006, Version 6.
24. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **416** (1–3), 116–120. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.046.
25. Llunell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P., Alvarez S. *SHAPE program for the stereochemical analysis of molecule fragments by means of continuous shape measures and associated tools*. Spain, University of Barcelona, 2013.
26. Pinsky M., Avnir D. Continuous symmetry measures. 5. The classical polyhedra. *Inorg. Chem.*, 1998, **37** (21), 5575–5582. DOI: 10.1021/ic9804925.
27. Casanova D., Cirera J., Llunell M., Alemany P., Avnir D., Alvarez S. Minimal distortion pathways in polyhedral rearrangements. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126** (6), 1755–1763. DOI: 10.1021/ja036479n.
28. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, 2014, **14** (7), 3576–3586. DOI: 10.1021/cg500498k.
29. Leipoldt J.G., Bok L.D.C., Basson S.S., Laubscher A.E. The crystal structure of tris(thenoyltrifluoroacetato)1,2-di(4-pyridyl)ethaneaquoneodymium (III). *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, 1976, **38** (12), 2241–2244. DOI: 10.1016/0022-1902(76)80202-3.
30. Chen X.-F., Zhu X.-H., Xu Y.-H., Raj S.S.S., Ozturk S., Fun H.-K., Ma J., You X.-Z. Triboluminescence and crystal structures of non-ionic europium complexes. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 2919–2922. DOI: 10.1039/A904411F.
31. Sun L.-N., Yu J.-B., Zheng G.-L., Zhang H.-J., Meng Q.-G., Peng C.-Y., Fu L.-S., Liu F.-Y., Yu Y.-N. Syntheses, structures and near-IR luminescent studies on ternary lanthanide (ErIII, HoIII, YbIII, NdIII) complexes containing 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-(2-thienyl)hexane-1,3-dionate. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, **2006** (19), 3962–3973. DOI: 10.1002/ejic.200600334.
32. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica B*, 2016, **72**, 171–179. DOI: 10.1107/S2052520616003954.
33. Silva F.T., Lins S.L.S., Simas A.M. Stereoisomerism in lanthanide complexes: enumeration, chirality, identification, random coordination ratios. *Inorg. Chem.*, 2018, **57** (17), 10557–10567. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01133.
34. Sastri V.R., Bünzli J.-C. G., Ramachandra Rao V., Rayudu G.V.S., Perumareddi J.R. Structural chemistry of lanthanide compounds. Modern aspects of rare earths and their complexes / ed. by V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, V. Ramachandra Rao, G.V.S. Rayudu, J.-C. Bünzli. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, Ch. 5, 375–422. DOI: 10.1016/B978-044451010-5/50019-5.
35. Schoedel A. Secondary building units of MOFs. *Metal-organic frameworks for biomedical applications* / ed. by M. Mozafari. Cambridge: Woodhead Publishing, 2020, Ch. 2, 11–44. DOI: 10.1016/B978-0-12-816984-1.00003-2.
36. Knyazev A.A., Krupin A.S., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Yu.G. Controlled polarized luminescence of smectic lanthanide complexes. *Dyes and Pigments*, 2018, **148**, 492–500. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.08.018.
37. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. Analysis of lanthanide π complexes in terms of Voronoi–Dirichlet polyhedra. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2000, **26**, 847–856. DOI: 10.1023/A:1026622824058.
38. Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. LnOn coordination polyhedra (Ln = La–Lu) in crystal structures. *Acta Crystallographica B*, 2006, **62**, 754–760. DOI: 10.1107/S0108768106018726.
39. Blatov V.A. Voronoi–Dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications. *Crystallography Reviews*, 2004, **10**, 249–318. DOI: 10.1080/08893110412331323170.
40. Trzesowska D., Kruszynski R., Bartczak T.J. New bond-valence parameters for lanthanides. *Acta Crystallographica Section B*, 2004, **B60**, 174–178. DOI: 10.1107/S0108768104002678.
41. Peresyphkina E.V., Blatov V.A. Structure-forming components in crystals of ternary and quaternary 3d-metal complex fluorides. *Acta Crystallographica Section B*, 2003, **B59**, 361–377. DOI: 10.1107/S0108768103007572.

42. Blatov V.A., Serezhkin V.N., Buslaev Yu.A. Analysis of the environment of alkali metal atoms in fluoride structures. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2000, **45** (11), 1707–1713.
43. Mironov V.S., Galyametdinov Yu.G., Ceulemans A., Görlle-Walrand C., Binnemans K. Influence of crystal-field perturbations on the room-temperature magnetic anisotropy of lanthanide complexes. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **345** (1–2), 132–140.
DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00842-9.
44. Haase W., Goderis B., Moors D., Driesen K., Van Deun R., Binnemans K., Galyametdinov Yu.G. Magnetic alignment study of rare-earth-containing liquid crystals. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 13881–13885.
DOI: 10.1021/jp0771724.
45. Galyametdinov Yu.G., Athanassopoulou M.A., Griesar K., Kharitonova O., Soto-Bustamante E.A., Tinchurina L., Ovchinnikov I., Haase W. Synthesis and magnetic investigations on rare-earth-containing liquid crystals with large magnetic anisotropy. *Chem. Mater.*, 1996, **8** (4), 922–926.
DOI: 10.1021/cm950527o.
46. Binnemans K., Galyametdinov Yu.G., Van Deun R., Bruce D.W., Collinson S.R., Polishchuk A.P., Bikhantaev I., Haase W., Prosvirin A.V., Tinchurina L., Litvinov I., Gubajdullin A., Rakhmatullin A., Uytterhoeven K., Van Meervelt L. Rare-earth-containing

magnetic liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4335–4344. **DOI:** 10.1021/ja993351q.

Вклад авторов:

¹**Романова К. А.** – идея, сбор и обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста.

²**Галяметдинов Ю. Г.** – идея, сбор и обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста.

Contribution of the authors:

¹**Romanova K.A.** – idea, collection and processing of material, writing an article, scientific editing of the text.

²**Galyametdinov Yu.G.** – idea, collection and processing of material, writing an article, scientific editing of the text.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0002-7654-3779>

²<https://orcid.org/0000-0002-9128-0700>

Поступила 29.09.2021, одобрена 15.10.2021, принята 21.10.2021
Received 29.09.2021, approved 15.10.2021, accepted 21.10.2021