УДК 54.057, 54-386, 544.016.2

М. Е. Карякин¹, А. П. Ковшик², Л. А. Добрун², С. Г. Полушин², А. А. Князев¹, Ю. Г. Галяметдинов^{1, 3}

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ГАДОЛИНИЯ И НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

 ¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, д. 68, 420015 Казань, Россия
 ²Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., д. 7/9, 199034 Санкт-Петербург, Россия
 ³Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра РАН, Сибирский тракт, д. 10/7, 420029 Казань, Россия E-mail: belgesto@list.ru

Введение в молекулу жидкого кристалла иона лантаноида позволяет объединить ориентационное поведение мезофаз с высокой анизотропией магнитной восприимчивости и люминесиентными свойствами ряда ионов лантаноидов и подойти к созданию мультифункциональных материалов с необычными электрическими, магнитными, оптическими и люминесиентными свойствами. Нематическая фаза является наименее вязкой из всех типов мезофаз, и это определяет широкие возможности для потенциальных применений в оптоэлектронике. Наличие нематической фазы у комплексов лантаноидов является весьма перспективным, но редко встречающимся свойством. В связи с этим актуальными и практически важными задачами являются получение лантаноидсодержащих жидкокристаллических систем, проявляющих нематический мезоморфизм в широком интервале температур. В работе описано получение жидкокристаллического аддукта трис(β-дикетоната) гадолиния (III) с 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридином, проявляющего смектический и нематический мезоморфизм. Показана возможность получения гомогенных нематических смесей на основе синтезированного комплекса Gd(CPDk3-5)3Bpy17-17 и органических жидких кристаллов (4н-гептилокси-4'-н-цианобифенил, 4-(нонилокси)бензойная кислота, (Е)-1-(4-бутилфенил)-2-(4-(гептилокси)-фенил)диазен и 1-(4-фторфенил)-3-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)пропан-1,3-дион). Получены композиции с различным соотношением компонентов, обладающих широким интервалом существования нематической мезофазы. По данным поляризационной оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии были построены фазовые диаграммы исследованных смесей.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, комплексы лантаноидов, гомогенные смеси, нематик, смектик.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.67

[©] Карякин М. Е., Ковшик А. П., Добрун Л. А., Полушин С. Г., Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г., 2019

M. E. Karyakin¹, A. P. Kovshik², L. A. Dobrun², S. G. Polushin², A. A. Knyazev¹, Yu. G. Galyametdinov^{1,3}

LIQUID CRYSTALLINE MIXTURES CONSISTING OF MESOGENIC GADOLINIUM COMPLEX AND NEMATIC LIQUID CRYSTALS

¹Kazan National Research Technological University,
68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia. E-mail: belgesto@list.ru
²Saint Petersburg State University,
7/9 Universitetskaya Emb., Saint Petersburg, 199034, Russia
³Kazan E. K. Zavoisky Physical Technical Institute,
10/7 Sibirsky Tract, Kazan, 420029, Russia

The introduction of a lanthanide ion into a liquid crystal molecule allows one to combine the orientational behavior of mesophases with high anisotropy of magnetic susceptibility and luminescent properties of lanthanide ions. This gives the opportunity to approach the creation of multifunctional materials with unusual electrical, magnetic, optical, and luminescent properties. Nematic phase is the least viscous of all types of mesophases, and this property determines the wide possibilities for its potential applications in optoelectronics. The existence of nematic phase in lanthanide complexes is a very promising, but rarely encountered property. In this regard, urgent and practically important task is obtaining lanthanide-containing liquid crystal systems exhibiting nematic mesomorphism in a wide temperature range. This work describes the preparation of a liquid crystalline adduct of tris(β-diketonate)gadolinium (III) with 5,5'-diheptadecyl-2,2'-bipyridine. The adduct exhibits smectic and nematic mesomorphism. The possibility of obtaining homogeneous nematic mixtures based on the synthesized Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ complex and organic liquid crystals: 4-n-heptyloxy-4'-n-cyanobiphenyl, 4-(nonyloxy)benzoic acid, (E)-1-(4-butylphenyl)-2-(4-(heptyloxy)phenyl)diazene and 1-(4-fluorophenyl)-3-(4-(4-propylcyclohexyl) phenyl)propan-1,3-dione, is shown. Compositions with different ratios of components have been obtained. They possess a wide temperature range of nematic mesophase. Phase diagrams of the compositions were constructed with the use of polarization optical microscopy and differential scanning calorimetry.

Key words: liquid crystals, lanthanide complexes, homogeneous mixture, nematic, smectic.

Введение

Разработка фундаментальных основ и практических подходов к созданию новых мультифункциональных материалов является одним из приоритетных научных направлений. Значительным достижением в этой области является синтез жидкокристаллических мезогенных комплексов лантаноидов - лантанидомезогенов, обладающих высокоэффективной люминесценцией, и аномально большой для жидких кристаллов анизотропией магнитной восприимчивости [1-4]. Последнее обстоятельство позволяет создавать однородно ориентированные жидкокристаллические образцы при воздействии слабых магнитных полей [5-7]. Указанные свойства лантанидомезогенов открывают возможности создания новых материалов для широкого применения в опто- и микроэлектронике. Однако лантанидомезогены в отличие от современных органических жидкокристаллических материалов характеризуются высокой вязкостью. Помимо этого интервалы существования нематической фазы лантаноидсодержащих ЖК находятся в области высоких температур [8–10], что существенно ограничивает возможности их практического использования. Хорошо апробированным и эффективным методом получения жидкокристаллических материалов с заданными физическими свойствами является смешивание нескольких жидких кристаллов с различными молекулярными структурами [11, 12]. В связи с этим представляется перспективным создание и исследование гомогенных смесей органических нематических жидких кристаллов и лантанидомезогенов для получения новых полифункциональных материалов с оптимальными характеристиками.

Эксперимент

Получение *mpuc*[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо]-[5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридина]гадолиния Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ проводили по методике, разработанной ранее в нашей группе [13, 14]. К горячему спиртовому раствору, содержащему 0,3 ммоль β-дикетона (1-(4-(4-про-

пилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион), 0,1 ммоль 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридина и 0,3 ммоль КОН, по каплям добавляли спиртовой раствор, содержащий 0,1 ммоль GdCl₃×6H₂O. Выпавший светло-желтый осадок фильтровали, промывали горячим спиртом и сушили под вакуумом. Выход: 0.35 Г (65 %), Тпл. 143 °C. Формула: С₁₁₃Н₁₇₅N₂O₆Gd. Найдено (%): С, 74.37; Н, 10.21; N, 1.52; Gd, 8.50. Вычислено (%): С, 74.78; Н, 9.72; N, 1.54; Gd, 8.66.

СНN элементный микроанализ проводили с помощью *CE Instruments EA*-1110. Рентгенофлюоресцентный микроанализ проводили с помощью микро-РФ спектрометра *Bruker M4 Tornado*. Температуры фазовых переходов определяли на поляризационном оптическом микроскопе *Olympus-BX51* с нагревательной системой *Linkam* и на дифференциальном сканирующем калориметре *DSC 1 Star system* фирмы *Metter Toledo* в режиме нагревания и охлаждения со скоростью сканирования 10 °С/мин. Фазовые диаграммы были построены по данным поляризационной оптической микроскопии. Приготовление жидкокристаллических смесей осуществлялось путем растворения исходных компонентов в гексане с последующим испарением растворителя и сушкой под вакуумом 20 мбар при 50 °С. В качестве органических жидких кристаллов были использованы: 4-*н*-гептилокси-4'-*н*-цианобифенил (7ОЦБ), 4-(нонилокси)бензойная кислота (4-НОБК), (Е)-1-(4-бутилфенил)-2-(4-(гептилокси)фенил)диазен (ЖК-51) и синтезированный ранее β-дикетон 1-(4-фторфенил)-3-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)пропан-1,3-дион (СРDk_{3-Ph-F}), проявляющий нематический мезоморфизм.

Результаты и их обсуждение

В работе проведено исследование возможности получения нематических лантаноидсодержащих ЖК-систем с широким интервалом мезофазы и низкой температурой кристаллизации. В качестве базовых соединений использованы синтезированный аддукт гадолиния Gd(CPDK₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ и коммерческие органические жидкие кристаллы (рис. 1). Выбор органических ЖК был обусловлен близкими значениями температур аналогичных фазовых переходов и задачей использования соединений, обладающих хорошей взаимной растворимостью.



Рис. 1. Структурные формулы нематических ЖК

Fig. 1. Structural formulas of nematic LCs

Термодинамические параметры фазовых переходов синтезированного комплекса Gd(CPDk₃₋₅)₃ Вру₁₇₋₁₇ были определены по данным поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) и дифференциальной оптической микроскопии (ДСК). По данным ПОМ было установлено, что полученный комплекс гадолиния является полиморфным и при нагревании проявляет смектический (SmA) и нематический мезоморфизм (рис. 2). При комнатной температуре комплекс находится в аморфном состоянии, поэтому методом ПОМ не удавалось точно установить переход в смектическую A мезофазу. Температуры фазовых переходов были определены только для переходов смектик А – нематик и нематик – изотропная жидкость. При охлаждении до комнатной температуры комплекс стеклуется с сохранением текстуры смектической А мезофазы.

Температуры фазовых переходов были подтверждены методом ДСК. На термограмме ДСК (рис. 3) отчетливо виден пик, соответствующий переходу из аморфного в ЖК-состояние, не идентифицируемый методом ПОМ. Полученный комплекс при охлаждении стеклуется, что подтверждается отсутствием пика кристаллизации на термограмме ДСК.



Puc. 2. Микрофотографии смектической A (*a*) и нематической (δ) мезофаз комплекса Gd (III) при 500х увеличении *Fig. 2.* Microphotographs of smectic A (*a*) and nematic (*b*) mesophases of the Gd (III) complex, magnification ×500



Puc. 3. Термограмма ДСК комплекса Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ при скорости нагрева и охлаждения 10 °C/мин *Fig. 3.* DSC thermosgram of the Gd (CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ complex at heating and cooling, rate 10 °C/min

Данные о температурах фазовых переходов и типах мезофаз выбранных органических ЖК представлены в таблице.

Таблица. Температуры фазовых переходов используемых ЖК

Название	Фазовый переход	T, ℃	Лит.
70ЦБ	Cr→N	53,9	[15]
	N→I	74	
4-НОБК	Cr→SmC	92,2	
	SmC→N	113	[16]
	N→I	142,5	
ЖК-51	Cr→N	52	[17]
	N→I	70	
CPDk _{3-Ph-F}	Cr→N	94	[18]
	N→I	109	
Gd(CPDk3-5)3Bpy17-17	Cr→SmA	72	
	SmA→N	96	
	N→I	143	

Table. Phase transition temperatures of the studied LCs

На основе синтезированного комплекса Gd(III) и 7ОЦБ были получены смеси в различном массовом соотношении. Фазовая диаграмма представлена на рис. 4. Температурный интервал существования нематической фазы незначительно снижается практически для всех смесей по сравнению с исходными компонентами. Таким образом, можно предположить, что полученные смеси являются аналогами непрерывных твердых растворов типа I Розебома. Область диаграммы, обозначенная как X, представляет собой смесь нематической, смектической фаз и плавающих кристаллов. Точные границы существования зон диаграммы нематик+кристаллы (Cr+N), смектик+нематик (Sm+N) и нематик+смектик+кристаллы (Cr+Sm+N) внутри данной области определить методом ПОМ не представляется возможным. Характерные микрофотографии смесей, полученные методом ПОМ, представлены на рис. 5.



Рис. 4. Фазовая диаграмма смеси ЖК 7ОЦБ – Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇





Рис. 5. Микрофотографии: *a* – Cr (при 25 °C), *б* – Cr+N (при 50 °C) и *с* – N (при 75 °C) текстур бинарной смеси, содержащей 80 мас. % 7ОЦБ и 20 мас. % комплекса Gd(III)

Fig. 5. Texture microphotographs of the binary mixture containing 80 wt. % of 7OCB and 20 wt. % of the Gd(III) complex: a - Cr (at 25 °C), b - Cr + N (at 50 °C) and c - N (at 75 °C) phases

Фазовая диаграмма смеси на основе комплекса Gd (III) и 4-(нонилокси)бензойной кислоты (4-НОБК) представлена на рис. 6. На ней можно выделить пять отдельных областей: кристаллическая (Cr), смектическая A (SmA), смектическая C (SmC), нематическая (N) и изотропная (I). В интервале 0-60 мас. % содержания комплекса Gd (III) смеси являются полиморфными и проявляют нематический и смектический С мезоморфизм. При этом наблюдаются снижение температур фазового перехода SmC-N и увеличение температурного интервала существования нематической фазы по сравнению с индивидуальными компонентами. При содержании комплекса Gd (III) 60 мас. % в смеси происходит резкое уменьшение температурных интервалов существования мезофаз ($\Delta T_{Sm} = 4 \ ^{\circ}C; \ \Delta T_N = 5 \ ^{\circ}C$). Дальнейшее увеличение содержания комплекса Gd (III) приводит к появлению смектической А-мезофазы и расширению температурного интервала существования нематической и смектической А-фаз. При этом четкую границу перехода из смектической Сфазы в смектическую А-фазу методом ПОМ определить не удалось. Как следует из диаграммы, наиболее широкий диапазон существования нематической фазы (~31 °C) соответствует смеси, содержащей 20 мас. % Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ и 80 мас. %

4-(нонилокси)бензойной кислоты. По виду диаграммы можно предположить, что данные системы относятся к изоморфным системам типа II Розебома. Микрофотографии ЖК-текстур смесей комплекс Gd (III) – 4-НОБК представлены на рис. 7.



Рис. 6. Фазовая диаграмма смеси ЖК 4-нонилоксибензойная кислота – Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇

Fig. 6. Phase diagram of the liquid crystalline mixture 4-nonyloxybenzoic acid – Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇



Рис. 7. Микрофографии: *a* − Cr (при 60 °C), *б* − SmC (при 82 °C), *c* − N (при 110 °C) текстур смеси ЖК содержащей 80 мас. % 4-НОБК и 20 мас. % комплекса Gd (III); *∂* − SmA (при 80 °C) смеси 80 мас. % комплекса Gd (III) и 20 мас. % 4-НОБК

Fig. 7. Texture microphotographs of the liquid crystalline mixture containing 80 wt. % of 4-NOBK and 20 wt. % of the Gd (III) complex: *a* – Cr (at 60 °C), *b* – SmC (at 82 °C), *c* – N (at 110 °C) phases and the mixture containing of 80 wt. % of the Gd (III) complex and 20 wt. % of 4-NOBK, *d* – SmA phase (at 80 °C)

Как известно из литературы, эвтектический тип взаимодействия в ЖК-системах типичен, в основном для компонентов, сходных по строению и свойствам [19]. Поэтому в качестве органического жидкого кристалла был выбран синтезированный ранее β-дикетон (CPDk_{3-Ph-F}), проявляющий нематический мезоморфизм. Стоит отметить, что полученный дикетон имеет строение, подобное β-дикетону, используемому в качестве лиганда при синтезе комплекса Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇. Фазовая диаграмма полученных смесей комплекс Gd (III) - CPDk_{3-Ph-F} представлена на рис. 8. Для полученных систем наблюдаются существенное снижение температур фазовых переходов Cr→Cr+N и расширение температурного интервала существования нематической фазы. Как следует из диаграммы, наиболее широкий диапазон существования нематической фазы (~62 °С) соответствует смеси, содержащей 64 мас. % Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ и 36 мас. % CPDk_{3-Ph-F}. При этом температура фазового перехода (Cr+N) → N снизилась на 30 °С по сравнению с исходными компонентами смеси. Сосуществование нематической фазы одновременно с кристаллами обусловлено постепенным плавлением смеси, что подтверждается литературными данными для аналогичной системы [20, 21]. При содержании комплекса Gd (III) более

60 мас. % в смеси наблюдается появление смектической А-мезофазы. При этом границу между областью N + Cr и SmA точно определить не удалось. Микрофотографии наблюдаемых текстур полученных систем представлены на рис. 9.



Рис. 8. Фазовая диаграмма смеси ЖК СРDk_{3-Ph-F} – Gd(СРDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇





Рис. 9. Микрофотографии: *a* − Cr (при 25 °C), *б* − Cr+N (при 55 °C), *c* − N (при 80 °C) текстур смеси ЖК, содержащей 45 мас. % CPDk_{3-Ph-F} и 55 мас. % комплекса Gd (III); *∂* − SmA (при 60 °C) смеси 20 мас. % CPDk_{3-Ph-F} и 80 мас. % комплекса Gd (III)

Fig. 9. Texture microphotographs: *a* − Cr (at 25 °C), *b* − Cr+N (at 55 °C), *c* − N (at 80 °C) phases of the liquid crystalline mixture containing 45 wt. % of CPDk_{3-Ph-F} and 55 wt. % of the Gd (III) complex; *d* − SmA phase (at 60 °C) of the mixture containing 20 wt. % of CPDk_{3-Ph-F} and 80 wt. % of the Gd (III) complex

В работе так жебыла исследована возможность получения нематической гомогенной смеси на основе стандартного ЖК (Е)-1-(4-бутилфенил)-2-(4-(гептилокси)фенил)диазена (ЖК-51). Выбор

ЖК-51 был обусловлен тем, что компоненты смеси являлись неполярными. Фазовая диаграмма полученных смесей с различным соотношением компонентов представлена на рис. 10. Как следует из диаграммы, для всех смесей наблюдается снижение температур фазовых переходов Cr→N, SmA→N (до 45 °С) и расширение температурного интервала существования нематической фазы. Наиболее широкий диапазон существования нематической фазы (~52 °C) соответствует смесям, содержащим от 40 мас. % до 60 мас. % Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇. Стоит отметить, что низкая температура перехода Cr-N наблюдается при содержании лантанидомезогена от 5 до 60 %, что позволяет варьировать соотношение компонентов, при этом сохраняя низкие температуры кристаллизации и широкий интервал мезофазы. Аналогично вышеописанным ЖК-смесям при содержании комплекса Gd (III) > 60 мас. %, помимо нематической фазы, смеси начинают проявлять смектический А мезоморфизм. По виду диаграммы можно предположить, что данные системы относятся к изоморфным системам типа I Розебома [19].

Микрофотографии наблюдаемых текстур полученных систем представлены на рис. 11.



Рис. 10. Фазовая диаграмма ЖК-смеси ЖК-51 – Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇





Puc. 11. Микрофотографии: *a* – Cr (при 25 °C), *б* – SmA (при 75 °C) и *с* – N (при 110 °C) текстур ЖК-смеси 20 мас. % ЖК-51 и 80 мас. % комплекса Gd (III)

Fig. 11. Texture microphotographs: *a* – Cr (at 25 °C), *b* – SmA (at 75 °C), and *c* – N (at 110 °C) phases of the liquid crystalline mixture containing 20 wt. % of LC-51 and 80 wt. % of the Gd (III) complex

Выводы

В работе показана возможность получения гомогенных нематических смесей, обладающих широким температурным интервалом существования мезофазы, на основе синтезированного комплекса Gd(CPDk₃₋₅)₃Bpy₁₇₋₁₇ и стандартных жидко-кристаллических соединений 7ОЦБ, 4-НОБК, CPDk_{3-Ph-F} и ЖК-51. Для смеси с 7ОЦБ возможно незначительное расширение температурного интервала существования нематической мезофазы только

при содержании комплекса Gd (III) 5–10 мас. %. В остальных случаях температурный интервал нематической мезофазы ниже, чем для исходных компонентов. Для систем с 4-НОБК снижение температур фазового перехода SmC \rightarrow N и увеличение температурного интервала существования нематической фазы возможны только при содержании комплекса Gd (III) от 0 до 60 мас. %. Для систем с CPDk_{3-Ph-F} наиболее широкий нематический диапазон (~62 °C) соответствует смеси, содержащей 64 мас. % комплекса Gd (III). При этом температура фазового перехода (Cr+N) → N снизилась на 30 °C по сравнению с исходными компонентами смеси. Для смесей с ЖК-51 при содержании лантанидомезогена от 5 до 60 % возможно существенное снижение температуры кристаллизации до 45 °C, что позволяет варьировать соотношение компонентов, при этом сохраняя низкие температуры кристаллизации и широкий интервал мезофазы. Наличие только нематической фазы в широком интервале содержания лантанидомезогена делает такие системы перспективными для получения полифункциональных материалов с расширенными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-50044).

Список литературы / References

- 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.
- Binnemans K., Galyametdinov Yu.G., Deun R.V., Bruce D.W., Collinson S.R., Polishchuk A.P., Bikchantaev I., Haase W., Prosvirin A.V., Tinchurina L., Litvinov I., Gubajdullin A.T., Rakhmatullin A., Uytterhoeven K., Meervelt L.V. Rare-earth-containing magnetic liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122** (18), 4335–4344. **DOI:** 10.1021/ja993351q.
- Galyametdinov Yu.G., Haase W., Goderis B., Moors D., Driesen K., Deun R.V., Binnemans K. Magnetic alignment study of Rare-earth-containing liquid crystals. J. Phys. Chem. B, 2007, 111 (50),13881–13885.
 DOI: 10.1021/jp0771724.
- Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhabarov V.I., Cardinaels T., Driesen K., Görller-Walrand C., Binnemans K. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes. *Adv. Mater.*, 2008, 20 (2), 252–257.
 - **DOI:** 10.1002/adma.200701714.
- Dobrun L.A., Sakhatskii A.S., Kovshik A.P., Ryumtsev E.I., Kolomiets I.P., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Dielectric and magnetic anisotropy of a nematic ytterbium complex. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2015, **120** (5), 922– 924. **DOI:** 10.1134/S106377611505012X.
- Dobrun L.A., Kovshik A.P., Ryumtsev E.I., Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A. The Influence of a complexing agent ion on the magnitude of the optical anisotropy of lanthanidomesogens. *Liq. Cryst.*, 2017, **59** (4), 815– 819. **DOI:** 10.1134/S1063783417040060.

- Dobrun L.A., Kovshik A.P., Ryumtsev E.I., Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A. Dielectric properties of gadolinium-based liquid crystalline complex. *Liq. Cryst.*, 2017, 62 (5), 753–757.
 DOI: 10.1134/S1063774517050042.
- Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A., Heinrich B., Donnio D., 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.
- Knyazev A.A., Karyakin M.E., Galyametdinov Yu.G. Photostable anisometric lanthanide complexes as promising materials for optical applications. *Photonics*, 2019, 6 (4), 110 (10 p.).
 DOI: 10.3390/photonics6040110.
- Dzhabarov V.I., Knyazev A.A., Strelkov M.V., Molostova E.Yu., Schustov V.A., Haase W., Galyametdinov Yu.G. Tris(β-diketonates) lanthanum nematic adducts. *Liq. Cryst.*, 2010, **37** (3), 285–291.
 DOI: 10.1080/02678290903506040.
- Singh G., Fisch M., Kumar S. Emissivity and electrooptical properties of semiconducting quantum dots/rods and liquid crystal composites: a review. *Rep. Prog. Phys.*, 2016, **79** (5), 056502 (20 p.).
 DOI: 10.1088/0034-4885/79/5/056502.
- Binnemans K. Luminescence of metallomesogens in the liquid crystal state. J. Mater. Chem., 2009, 19 (4), 448– 453. DOI: 10.1039/b811373d.
- Knyazev A.A., Lobkov V.S., Galyametdinov Yu.G. Liquid-crystalline complex of Eu III β-diketonate with 5,5'-di(heptadecyl)-2,2'-bipyridine. *Russ. Chem. Bull.*, *Int. Ed.*, 2004, 53 (4), 942–943.
 DOI: 10.1023/b:rucb.0000037869.44796.4c.
- 14. Knyazev A.A., Krupin A.S., Heinrich B., Donnio D.,
- 14. Knyażev A.A., Krupin A.S., Heinrich B., Donnio D., Galyametdinov Yu.G. Controlled polarized luminescence of smectic lanthanide complexes. *Dyes Pigm.*, 2018, **148**, 492–500. **DOI:** 10.1016/j.dyepig.2017.08.018.
- Diez S., Perez-Jubindo M.A., de la Fuente M.R., Lopez D.O., Salud J., Tamarit J.L. On the influence of cylindrical sub-micrometer confinementon heptyloxycyanobiphenyl (70CB). A dynamic dielectric study. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **423** (4–6), 463–469.
 DOI: 10.1016/j.cplett.2006.03.072.
- Kumar S., Verma R., Dhar R., Tripathi A. Li⁺³ ion beam irradiation induced changes in the thermodynamic and electrical parameters of 4-*n*-(nonyloxy)benzoic acid. *Liq. Cryst.*, 2019, 46 (3), 356–366.
 DOI: 10.1080/02678292.2018.1501824.
- Hsu Y.Y., Dolphin D. Phase transitions in some classes of chiral mesogens. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1977, 42 (4), 319–325.
- Knyazev A.A., Dzhabarova V.I., Lapaev D.V., Lobkov V.S., Haase W., Galyametdinov Yu.G. New nematogenic

β-diketones for synthesis of lanthanidomesogens. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, **80** (4), 756–760. **DOI:** 10.1134/S1070363210040122.

- Молочко В. А., Пестов С. М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М.: ИПЦ МИТХТ, 2003. 242 с. [Molochko V.A., Pestov S.M. Phase transition and thermodynamics of liquid crystal systems. Moscow, IPC MITHT, 2003, 242 p. (in Russ.)].
- 20. Knyazev A.A., Dzhabarov V.I., Molostova E.Yu., Lapaev D.V., Lobkov V.S., Galyametdinov Yu.G.

Luminescence of nematic lanthanide containing mixtures. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2011, **85** (7), 1270–1273. **DOI:** 10.1134/S0036024411070132.

 Knyazev A.A., Krupin A.S., Haase W., Galyametdinov Yu.G. Polarized luminescence of alighned lanthanide containing nematic mixtures. *Liq. Cryst. and their Appl.*,2019, **19** (2), 31–39.
 DOI: 10.18083/LCAppl.2019.2.31.

> Поступила в редакцию 23.11.2019 г. Received 23 November 2019