

УДК 544.016, 543.421/.424, 543.442.2

Н. М. Селиванова¹, А. Е. Вандюков², А. Т. Губайдуллин², Ю. Г. Галяметдинов¹

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ ГЛОБУЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В СТРУКТУРУ ЛАМЕЛЛЯРНЫХ ЛАНТАН-СОДЕРЖАЩИХ МЕЗОФАЗ

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, 420015 Казань, Россия. E-mail: natsel@mail.ru

²Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
ул. Арбузова, 8, 420088 Казань, Россия

Исследованы жидкокристаллические и структурные свойства лиотропных лантан-содержащих мезофаз, обладающих ламеллярным типом надмолекулярной организации, в присутствии молекулярной платформы-носителя дендримера третьей генерации – полипропиленимин гексадекамина DAB-16. Найдены концентрационные пределы введения добавки без разрушения структуры мезофазы для двух базовых систем $C_{12}EO_4/La/H_2O$ с содержанием воды 36 и 63 мас. %. По данным рентгеновской дифракции в малых углах предположены модели встраивания молекул дендримера в структуру бислоя, в зависимости от содержания воды в системе. На основе совокупности результатов спектральных исследований установлено взаимодействие между ионом лантана и функциональными аминогруппами дендримера, что обеспечивает фиксацию глобулярных молекул в водном слое ламеллярной мезофазы.

Ключевые слова: лиотропные жидкие кристаллы, ламеллярная мезофаза, лантаноиды, дендример.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.4.88

N. M. Selivanova¹, A. E. Vandyukov², A. T. Gubaidullin², Yu. G. Galyametdinov¹

ENCAPSULATION OF GLOBULAR MOLECULES IN THE STRUCTURE OF THE LAMELLAR LANTHANUM-CONTAINING MESOPHASES

¹Kazan National Research Technological University,
68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia
E-mail: natsel@mail.ru

²A. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of the Kazan Scientific Center of RAS,
8 Acad. Arbuzov St., Kazan, 420088, Russia

The liquid crystal behavior and structural properties of lyotropic lanthanum-containing lamellar mesophases, in the presence of a molecular platform – third dendrimer generation – polypropylenimines hexadecamine DAB-16 were investigated. Concentration limits of DAB-16, which can be added without destroying the mesophase structure of the two basic systems $C_{12}EO_4 / La / H_2O$ (with a water content of 36 wt. % and 63 wt. %) were found. According to small angle X-ray diffraction pattern the incorporation of dendrimer molecules into the bilayer structure, depending on the water content in the system, was expected. Based on the results of spectral studies the interaction between the lanthanum ions and amine functional groups of the dendrimer that provides fixation of globular molecules in the aqueous layer of the lamellar mesophase was established.

Key words: lyotropic liquid crystals, lamellar mesophase, lanthanides, dendrimer.

Введение

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к использованию лиотропных мезофаз в качестве матриц для доставки и контролируемого высвобождения лекарственных препаратов и биоактивных субстанций. Тот факт, что многие лиотропные жидкокристаллические фазы (в частности, обратные гексагональные и кубические) априори имеют наноразмерное поровое пространство с упорядоченным распределением в объеме мезофазы, обеспечивает высокую и равномерную загрузку препарата [1]. Исследования показали, что использование лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) обеспечивает замедленное высвобождение биоактивных молекул и добавляет ряд функциональных свойств. В обзоре Ch. Guo с соавторами [2] обобщены данные по использованию различных типов лиотропных мезогенов в качестве наноразмерных транспортных систем. Их использование позволяет преодолеть проблемы, связанные с обычной медикаментозной терапией, такие как низкая биодоступность и трудности в проведении целевой терапии. В зависимости от типа мезофазы возможно включение в ее структуру соединений различной природы: гидрофильной или липофильной. А одним из основных достоинств ЛЖК является замедленный релизинг биоактивных субстанций, подчиняющийся диффузии с контролируемой кинетикой [3]. При определенных условиях лиотропную мезофазу можно диспергировать до субмикронных частиц, которые сохраняют внутреннюю структуру монодисперсной жидкокристаллической фазы. Так в случае ламеллярной, гексагональной и кубической фаз формируются частицы, называемые «липосома», «гексасома» и «кубосома», соответственно. В недавних работах [4, 5] показано эффективное использование таких частиц в системах доставки лекарственных препаратов и медицинских индикаторных агентов. В современных подходах к созданию транспортных систем применяются смешанные многокомпонентные системы, включающие лиотропные мезофазы и супрамолекулярные соединения. В качестве последних интерес представляют дендримеры – макромолекулы с уникальной разветвленной структурой, что дает возможность инкапсулирования биоактивных молекул как в

центральном ядре, так и в неполярных полостях, образованных пустотами во внутренних слоях [6]. Молекулы могут быть химически присоединены или физически абсорбированы на поверхности дендримера [7]. Кроме того, дендримеры могут сами применяться в качестве терапевтических агентов. Показана их эффективность при лечении болезни Альцгеймера, онкологических и некоторых других заболеваний [8].

Несмотря на то что дендримеры обладают более низкой инкапсулирующей способностью по сравнению с коллоидными системами, для повышения эффективности транспортировки лекарственных средств предлагаются перспективные системы доставки, основанные на солиubilизации дендримера в водных доменах ЛЖК [9, 10]. В системе моноолеат глицерина (GMO)/вода в присутствии дендримера – полиэтиленimina второй генерации были установлены фазовые переходы $L\alpha$ - H_{II} и Q - H_{II} , индуцированные изменением концентрации дендримера. Авторы предполагают, что дендример действует как «водяной насос» и участвует в конкурентном связывании молекул воды, уменьшая степень гидратации полярных GMO, что вызывает структурные трансформации. Показано, что молекулы дендримера локализуются в основном в водных доменах мезофаз, не встраиваясь между молекулами, что позволило использовать данные системы как эффективные средства доставки лекарственных препаратов. Авторы [10] исследовали возможность инкапсулирования дендримеров – полиамидаминов различной генерации G2.5 и G4.5 в структуре ламеллярной мезофазы на основе додецилтриметиламмоний бромида и воды. Показано, что при достижении определенной концентрации дендримера, названной критической концентрацией дендримера, происходит фазовый переход от однофазной к двухфазной области. При этом первая ламеллярная фаза образована бислоями ПАВ и водным слоем, в которой растворены молекулы дендримера, а вторая фаза содержит монослой дендримера, заключенного в бислое ПАВ. Авторы полагают, что в обоих случаях встраивание дендримера происходит за счет сил электростатического взаимодействия между терминальными группами дендримера и бислоем ПАВ.

Несмотря на высокий интерес к исследованию физико-химических свойств дендримеров, изучению их поведения в высококонцентрирован-

ных растворах ПАВ посвящено лишь ограниченное число работ и исследования в этой области находятся на начальном этапе развития.

Ранее нами широко исследовались лиотропные жидкокристаллические системы на основе неионных ПАВ и кристаллогидратов нитратов лантаноидов [11–16], установлены концентрационные и температурные пределы существования мезофаз. Данная работа посвящена установлению закономерностей фазового поведения и изменения структурных свойств ЛЖК при инкапсулировании молекул дендримера DAB-16 третьей генерации как молекулярной платформы носителя в структуру ламеллярной мезофазы на основе трехкомпонентной системы монододециловый эфир тетраэтиленгликоля – гексагидрат нитрата лантана – вода.

Эксперимент

Объектами исследования являлись лиотропные жидкокристаллические системы на основе неионогенного ПАВ – монододецилового эфира тетраэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4H$ ($C_{12}EO_4$) производства фирмы «Aldrich» и гексагидрата нитрата лантана $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ фирмы «Aldrich», чистота 99,9 %. Синтез проводился по методике [11]. Дендример полипропиленмин гексадекамин третьей генерации DAB-16, продукт фирмы «Aldrich», содержит 16 первичных аминогрупп на поверхности.

Синтез лиотропных систем, содержащих дендример DAB-16/ $C_{12}EO_4/La$ (III)/ H_2O , осуществляли поэтапно на основе ЛЖК-системы $C_{12}EO_4/La$ (III)/ H_2O 65/35 мас. % и 35/65 мас. %: первоначально в водный раствор дендримера расчетной концентрации (0,001–1 мас. %), фиксируя pH = 7–8, добавляли расчетное количество нитрата лантана и перемешивали до полного растворения соли. Далее добавляли ПАВ, нагретый до 30 °C и проводили ультразвуковое диспергирование в течение 4 часов.

Жидкокристаллические свойства систем, а именно температурный диапазон существования и тип мезофазы, исследовали методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ). Измерения проводили на поляризационном микроскопе *Olympus BX51* с нагревательной системой *Linkam*. Температуры фазовых переходов регистрировали с точностью $\pm 0,5$ %.

Методом рентгеновской дифракции в малых углах были исследованы структурные особенности полученных продуктов. Дифрактограммы снимали на автоматическом рентгеновском дифрактометре *Bruker D8 Advance*, оборудованном приставкой *Vario* и линейным координатным детектором *Vantec*. Использовано $CuK\alpha$ излучение, монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 кВт, 40 мА.

Межплоскостное расстояние d вычисляли согласно уравнению 1:

$$d = \frac{2\pi}{q}, \quad (1)$$

где q – вектор рассеяния, определяемый как:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta, \quad (2)$$

где λ – длина волны излучения ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), θ – угол рассеяния рентгеновского излучения.

Толщину бислоя d_l и толщину слоя воды d_w в ламеллярной мезофазе рассчитывали с допущением, что вся вода находится в межслоевом пространстве, по уравнениям согласно [12]:

$$d_l = \left(\frac{\omega v_s}{(1-\omega)v_w + \omega v_s} \right) d = \varphi d \quad (3)$$

$$d_w = d - d_l, \quad (4)$$

где ω – массовая фракция ПАВ, v_s и v_w – удельный объем ПАВ и воды соответственно, φ – объемная фракция ПАВ. Удельный объем $C_{12}EO_4$ измерялся плотномером, $v_s = 1,0617 \text{ см}^3/\text{г}$, $v_w = 1,0018 \text{ см}^3/\text{г}$. При этом принималось, что плотность молекул ПАВ не изменяется в присутствии воды, вода не содержится в слоях ПАВ и молекулы ПАВ не растворяются в воде.

Спектры поглощения систем получали на сканирующем двулучевом спектрофотометре *Lambda 35 UV/VIS Spectrometer* фирмы «Perkin Elmer Instrumental».

ИК-спектры в диапазоне частот 4000–400 см^{-1} снимались на приборе *Bruker Tensor-27*. Съемка проводилась на просвет между пластинками КВг при атмосферном давлении. Спектры в дальней области (500–200 см^{-1}) были получены на спектрометре *Bruker IFS 66v/S*. Образец располагали между полиэтиленовыми пластинками, съемку проводили «на пропускание» под вакуумом (10 мбар). Температура проведения опытов составляла 25 °C.

Результаты и их обсуждение

Известная биорелевантность лиотропных ламеллярных мезофаз позволяет применять их в качестве моделей биомембран. В связи с этим в качестве базовой системы использовалась ламеллярная фаза $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$. Содержание воды в системе было обусловлено ее достаточным количеством для растворения дендримера, а также необходимой толщиной бислоя для инкапсулирования глобулярных макромолекул размером $\sim 1,6$ нм. Согласно фазовой диаграмме, представленной в работе [17], ламеллярная фаза формируется в концентрационном диапазоне 35–100 мас. % комплекса $C_{12}EO_4/La(III)$, при этом толщина водного слоя в структуре мезофазы, по данным рентгеновской дифракции, в малых углах варьируется от 24,9 до 1,86 Å. В связи с этим были выбраны две модельные системы с малым (35 мас. %) и большим (65 мас. %) содержанием воды.

Исследования ПОМ показали, что во всех исследуемых системах в присутствии дендримера наблюдалась текстура, представленная на рис. 1, что свидетельствует о сохранении ламеллярной мезофазы.

Образование мезофазы в системе $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$ 65/35 мас. % наблюдалось в

диапазоне концентраций дендримера от 0,001 до 0,5 мас. %, дальнейшее увеличение содержания DAB-16 приводило к кристаллизации образцов.

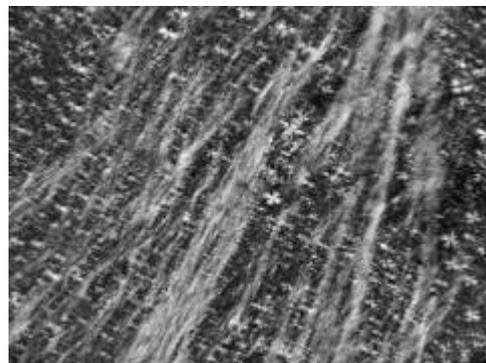


Рис. 1. Текстура ламеллярной мезофазы, состава $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$ 65/35 мас. %, содержащей 0,1 мас. % DAB-16. Поляризаторы скрещены, $\times 100$

В случае системы с большим содержанием растворителя (65 мас. %) концентрационный диапазон инкорпорирования дендримера составил 0,001–1 мас. %. Температуры фазовых переходов ламеллярная мезофаза – изотропная жидкость и температурные диапазоны существования мезофаз систем $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$ 65/35 мас. % показаны на рис. 2.

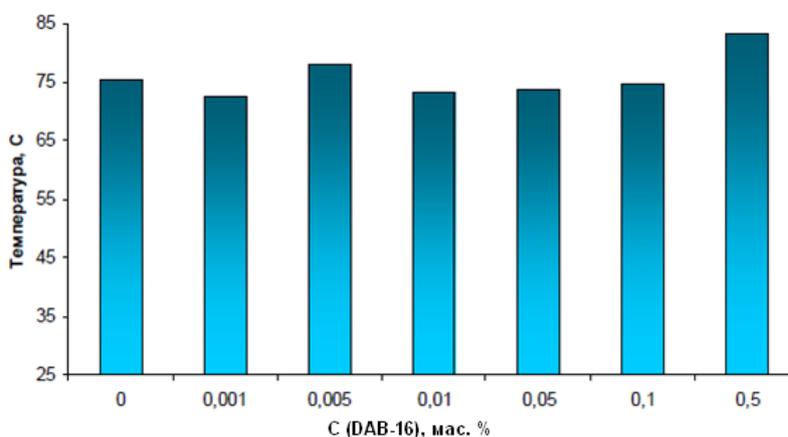


Рис. 2. Температурные интервалы существования ламеллярных мезофаз в системе $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$ 65/35 мас. % при различном содержании DAB-16

Как видно, не отмечается единой закономерности изменения температур фазовых переходов от содержания дендримера. Наиболее широким диапазоном существования мезофазы (~ 60 °C) обладает система, содержащая 0,5 % раствор DAB-16. В случае системы $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$ 35/65 мас. % наблюдались аналогичные незначи-

тельные изменения температуры фазового перехода ламеллярная мезофаза – изотропная жидкость в присутствии добавок дендримера.

Для определения структурных изменений мезофазы при введении дендримера и установления модели встраивания его молекул в структуру мезофазы был проведен рентгенофазовый анализ.

На рис. 3 в качестве примера представлена дифрактограмма системы $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$ 65/35 мас. %, содержащая 0,1 мас. % DAB-16. На дифрактограмме наблюдаются три выраженных брэгговских пика при $2\theta = 2,23^\circ$, $4,42^\circ$ и $6,65^\circ$ с межплоскостными расстояниями $d = 39,5 \text{ \AA}$, $19,9 \text{ \AA}$ и $13,2 \text{ \AA}$, находящимися в соотношении 1:1/2:1/3, что соответствует ламеллярной организации молекул в мезофазе. Полученные результаты подтверждают данные ПОМ о сохранении ламеллярной структуры при введении в систему дендримера. Значения геометрических параметров мезофаз, содержащих молекулы DAB-16, рассчитанные по уравнениям 1–4, представлены в таблице.

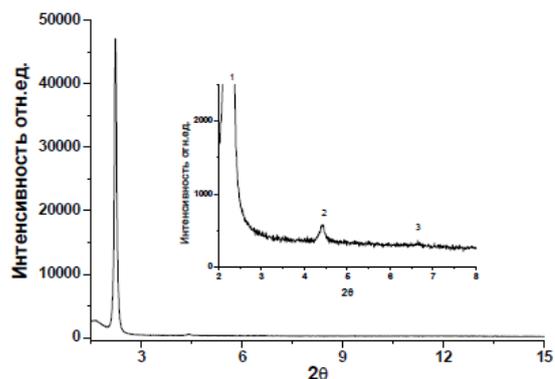


Рис. 3. Дифрактограмма системы $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$ 65/35 мас. %, содержащей 0,1 мас. % DAB-16

Геометрические параметры (межслоевое расстояние d , толщина бислоя d_1 и водного слоя d_w) ЛЖК систем, содержащих дендример

Состав системы	$d, \text{ \AA}$	$d_1, \text{ \AA}$	$d_w, \text{ \AA}$
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. %	39,1	25,5	13,2
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,001 мас. % DAB- 16	39,9	26,4	13,4
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,005 мас. % DAB- 16	39,9	26,5	13,5
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,01 мас. % DAB- 16	39,6	26,3	13,4
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,05 мас. % DAB- 16	39,6	26,2	13,3
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,1 мас. % DAB-16	39,6	26,2	13,4
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % 0,5 мас. % DAB-16	39,45	26,2	13,3
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 35/65 мас. %	39,2	14,3	25,0
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 35/65 мас. % 0,001 мас. % DAB- 16	41,1	14,9	26,1
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 35/65 мас. % 0,01 мас. % DAB-16	40,6	14,8	25,9
$C_{12}EO_4/La/H_2O$ 35/65 мас. % 1 мас. % DAB-16	40,4	14,7	25,7

Геометрические параметры ламеллярной мезофазы с содержанием воды 35 мас. % незначительно увеличиваются в присутствии молекул дендримера. Очевидно, за счет малого размера ($d_{DAB-16} = 1,6 \text{ нм}$) молекулы дендримера легко встраиваются в водный слой мезофазы, не изменяя ее структуру. На основании сопоставления размера молекулы и толщины водного слоя этого была предложена модель формирования наносистемы (рис. 4, а), в которой

молекула дендримера имеет сплюснутую форму и плотно встраивается в структуру мезофазы.

Для систем, содержащих большее количество воды $C_{12}EO_4/La(III)/H_2O$ 35/65 мас. %, позволяющих увеличить концентрацию дендримера до 1 мас. %, толщина водного слоя составляет $d_w = 2,6 \text{ нм}$. Это способствует возможному инкорпорированию нескольких молекул DAB-16 без деформации их формы (рис. 4, б).

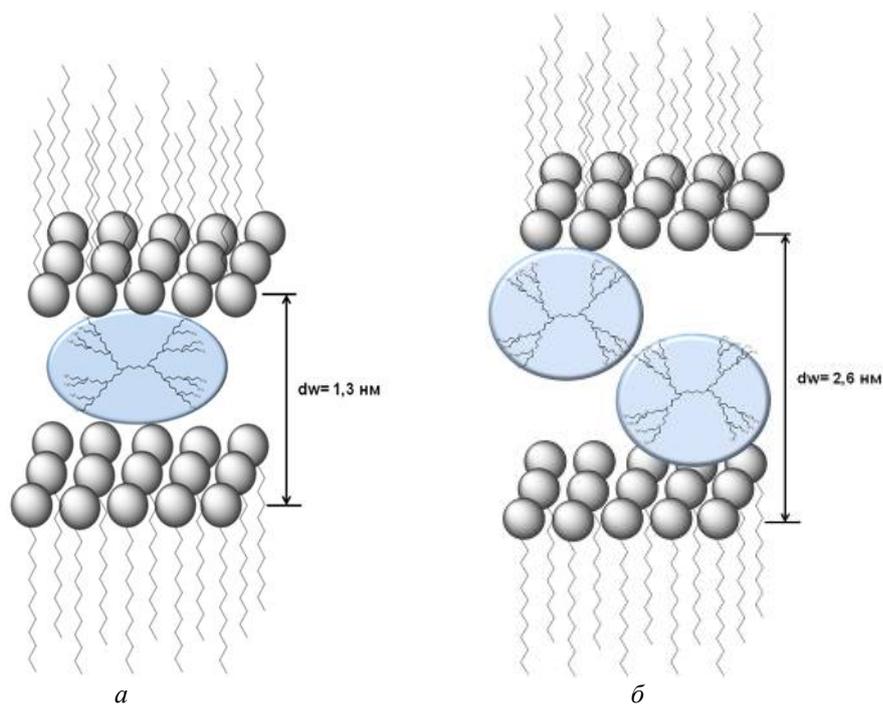


Рис. 4. Модели встраивания глобулярных макромолекул дендримера в структуру ламеллярной мезофазы систем $C_{12}EO_4/La/H_2O$ 65/35 мас. % (а) и $C_{12}EO_4/La/H_2O$ 35/65 мас. % (б)

Согласно [18, 19], адсорбция молекул дендримера поверхностью бислоя в случае ионных ПАВ происходит за счет электростатического притяжения. Присутствие в исследуемой ЖК-системе иона лантана может способствовать более плотной фиксации молекул дендримера в структуре ламеллярной мезофазы. Для оценки возможного взаимодействия были проведены спектроскопические исследования. На рис. 5 представлены спектры поглощения индивидуального раствора DAB-16 и в присутствии нитрата лантана.

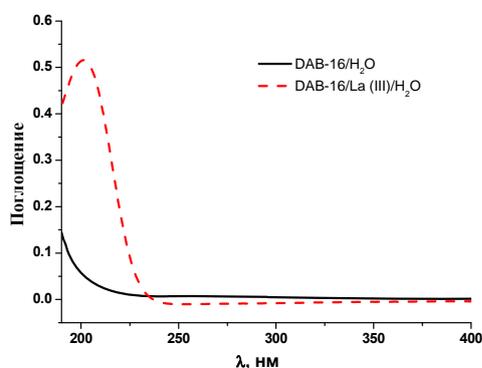


Рис. 5. Спектры поглощения систем DAB-16/ H_2O и DAB-16/La (III)/ H_2O

В электронном спектре системы DAB-16/La (III)/ H_2O фиксируется появление сигнала на длине волны $\lambda = 201$ нм. Согласно [19], данный сигнал характеризует образование связи La–N. Как было показано ранее [15], формирование жидкокристаллического комплекса $C_{12}EO_4/La/H_2O$ происходит посредством межмолекулярных взаимодействий, через взаимодействие лантана с кислородом оксиэтилированных групп как с участием молекул воды, так и нитрат ионов, бидентантно связанных с ионами лантана. При введении в систему дендримера, имеющего функциональные NH_2 - группы, происходит замещение молекул воды в первой координационной сфере иона лантана и формирование смешанно-лигандного комплекса. По данным ИК-спектроскопии, в системе $C_{12}EO_4/La/H_2O$, содержащей дендример наблюдается уширение полосы при 3406 см^{-1} и смещение ее к 3418 см^{-1} , что свидетельствует о перестройке водородных связей под влиянием N–H групп DAB-16. Это проявляется и в значительном усилении сигнала при 1636 см^{-1} , отнесенным к колебаниям свободной воды. В области $1030\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ при переходе к спектру системы, содержащей дендример, наблюдается смещение положения сигнала от 1039 к 1042 см^{-1} ,

отвечающего за координацию ионом лантаноида нитрогруппы. В низкочастотной области наблюдается появление полосы при 442 см^{-1} , которая по литературным данным [20] отвечает за колебания связи La–N. В совокупности спектральные данные свидетельствуют о структурных изменениях координационного узла иона La (III), что является следствием взаимодействия между ионом лантана и функциональными группами дендримера.

Выводы

Показана возможность инкорпорирования дендримера, являющегося молекулярной платформой для биоактивных субстанций, в структуру лиотропных La (III)-содержащих систем. На основе исследования жидкокристаллических свойств найдены концентрационные пределы введения добавки без разрушения структуры мезофазы для двух базовых систем $\text{C}_{12}\text{EO}_4/\text{La}/\text{H}_2\text{O}$ с содержанием воды 36 и 63 мас. %. По данным рентгеновской дифракции, в малых углах предположены модели встраивания молекул дендримера в структуру бислоя в зависимости от содержания воды в системе. Совокупность результатов спектральных исследований указывает на взаимодействие между ионом лантана и функциональными аминогруппами дендримера, обеспечивая фиксацию глобулярных молекул в водном слое ламеллярной мезофазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 14-03-00109 и Министерства образования РФ, проект № 4.323.2014/К.

Список литературы / References

- Mulet X., Boyd B.J., Drummond C.J. Advances in drug delivery and medical imaging using colloidal lyotropic liquid crystalline dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **393**, 1–20.
- Guo Ch., Wang J., Cao F., Lee R., Zhai G. Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery. *Drug Discovery Today*, 2010, **15**, 1032–1040.
- Drummond C., Fong C. Surfactant self-assembly objects as novel drug delivery vehicles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000, **4**, 449–456.
- Lancelot A., Sierra T., Serrano J.L. Nanostructured liquid-crystalline particles for drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2014, **11**(4), 547–564.
- Cortesi R., Campioni M., Ravani L., Drechsler M., Pinotti M., Esposito E. Cationic lipid nanosystems as carriers for nucleic acids. *New Biotechnology*, 2014, **31**(1), 44–54.
- Bitan–Cherbakovsky L., Libster D., Ottaviani M.F., Aserin A., Garti N. Structural behavior and interactions of dendrimer within lyotropic liquid crystals, monitored by EPR spectroscopy and rheology. *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 2420–2429.
- Tomalia D.A., Reyna L.A., Svenson S. Dendrimers as multipurpose nanodevices for oncology drug delivery and diagnostic imaging. *Biochemical Society Transactions*, 2007, **35**, 61–67.
- Klajnert B., Cortijo M., Bryszewska M., Cladera J. Influence of heparin and dendrimers on the aggregation of two amyloid peptides related to Alzheimer's and prion diseases. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2006, **339**, 577–582.
- Bitan–Cherbakovsky L., Libster D., Aserin A., Garti N. Complex dendrimer lyotropic liquid crystalline systems: structural behavior and interactions. *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 11984–11992.
- Li X., Imae T., Leisner D., Lopez–Quintela M.A. Lamellar structures of anionic poly(amido amine) dendrimers with oppositely charged didodecyl-dimethylammonium bromide. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12170–12177.
- Селиванова Н. М., Лобков В. С., Барабанов В. П., Салихов К. Х., Хаазе В., Галяметдинов Ю. Г. Лиотропные металломезогены на основе неиногенного сурфактанта и нитратов лантаноидов // *ДАН*. 2005. Т. 401, № 3. С. 353–356 [Selivanova N.M., Lobkov V.S., Salikhov K.M., Galyametdinov Yu.G., Haase W., Barabanov V.P. Lyotropic metal mesogens based on a nonionic surfactant and lanthanide nitrates. *Doklady Chemistry*, 2005, **401**(1–3), 51–54. DOI: 10.1007/s10631-005-0030-5].
- Селиванова Н. М., Зуев Ю. Ф., Галяметдинов Ю. Г. Фазовые переходы в лантаноидсодержащей лиотропной жидкокристаллической системе // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2008. Вып. 1. С. 60–67 [Selivanova N.M., Zuev Yu.F., Galyametdinov Yu.G. Fazovye perekhody v lantanoidsoderzhashchey liotropnoy zhidkokristallicheskoj sisteme (Phase transitions in the lanthanide containing lyotropic liquid crystalline system). *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2008, **1**, 60–67 (in Russian)].
- Селиванова Н. М., Галеева А. И., Конов А. Б., Гнездилов О. И., Салихов К. М., Галяметдинов Ю. Г. Фазовая диаграмма жидкокристаллической системы вода – деканол – нитрат лантана – монододециловый эфир декаэтиленгликоля // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84, № 5. С. 902–907 [Selivanova N.M., Galeeva A.I., Konov A.B., Gnezdilov O.I., Salikhov K.M., Galyametdinov Yu.G. Phase diagram of the liquid crystal system of water–decanol–lanthanum nitrate–decaethylene glycol monododecyl ether. *Russian Journal of*

- Physical Chemistry A*, 2010, **84**(5), 802–807.
DOI: 10.1134/S003602441005016X].
14. Селиванова Н. М., Незамеев И. Г., Лобков В. С., Галяметдинов Ю. Г. Гибридные люминесцентные материалы на основе лиотропных лантаноид-содержащих мезофаз // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2012. Вып. 1. С. 5–12 [Selivanova N.M., Nezameev I.G., Lobkov V.S., Galyametdinov Yu.G. Gibridnye lyuminestsentnye materialy na osnove liotropnykh lantanoid-soderzhashchikh mezofaz (Hybrid luminescence materials based on lyotropic lanthanide-containing mesophases). *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z.* = *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2012, **1**, 5–12 (in Russian)].
15. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Gubaydullin A.T., Lobkov V.S., Galyametdinov Y.G. Mesogenic and Luminescent Properties of Lyotropic Liquid Crystals Containing Eu(III) and Tb(III) Ions. *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 735–742.
16. Selivanova N.M., Vandyukov A.E., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Y.G. Hybrid silica luminescent materials based on lanthanide-containing lyotropic liquid crystal with polarized emission. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **148**, 110–116.
17. Selivanova N.M., Konov A.B., Romanova K.A., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Lyotropic La-containing lamellar liquid crystals: phase behaviour, thermal and structural properties. *Soft Matter*, 2015, **11**, 7809–7816. **DOI:** 10.1039/c5sm01371b.
18. Ghoreishi S.M., Li Y., Holzwarth J.F., Khoshdel E., Warr J., Bloor D.M., Wyn-Jones E. The Interaction between Nonionic Dendrimers and Surfactants Electromotive Force and Microcalorimetry Studies. *Langmuir*, 1999, **15**, 1938–1944.
19. Li X., Imae T., Leisner D., Lopez-Quintela M.A. Lamellar Structures of Anionic Poly(amido amine) Dendrimers with Oppositely Charged Didodecyl-dimethylammonium Bromide. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12170–12177.
20. Forsberg J. Sc, Y, La–Lu Rare earth elements. Series: Gmelins Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry: 8th ed. Berlin, Heidelberg, N.Y.: Springer, 1980, 234 p.

Поступила в редакцию 11.06.2015 г.
Received 11 June, 2015.