

УДК 544.252:535.012

Ю. Г. Галяметдинов, А. А. Князев, Н. М. Селиванова

МЕТАЛЛОМЕЗОГЕНЫ – СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ

Казанский национальный исследовательский технологический университет
ул. Карла Маркса, 68, 420015 Казань, Россия. E-mail: yugal2002@mail.ru

В кратком обзоре рассмотрены этапы развития исследований в области металломезогенов казанскими химиками и физиками. Представлены современные данные о получении и применении металлосодержащих лиотропных и термотропных жидких кристаллов на основе ионов лантаноидов (III). Изложены последние данные о координационных мезогенных соединениях со спин-переменными свойствами.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, металломезогены, люминесценция, спин-переменные соединения.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.4.6

Yu. G. Galyametdinov, A. A. Knyazev, N. M. Selivanova

METALLOMESOGENS – FORMATION AND DEVELOPMENT

Kazan National Research Technological University,
68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia
E-mail: yugal2002@mail.ru

In a brief review the development stages of the metallomesogens science by Kazan chemists and physicists have been presented. Modern data on the preparation and application of metal-containing lyotropic and thermotropic liquid crystals based on lanthanide (III) ions are reported. Present state of art on spin-crossover mesogenic compounds is reviewed.

Key words: liquid crystals, metallomesogens, luminescence, spin-crossover compounds.

Введение

Междисциплинарное научное направление «металломезогены», возникшее на стыке физики жидких кристаллов, координационной и органической химии, обогатило возможности жидких кристаллов необычными электрическими, оптическими и магнитными свойствами мезофаз, обязанных наличием атома металла в составе мезогенной молекулы. Наиболее подробно одни из первых металломезогенов описаны в работе D. Vorlander [1].

В настоящее время синтезом и исследованием металломезогенов занимаются многие лаборатории практически всех развитых стран мира [2–7]. Заметное влияние на становление и развитие этой области оказали идеи, выдвинутые и реализованные химической группой Казанского физико-технического института КНЦ РАН и Казанского национального исследовательского технологического университета. На первом этапе исследования в качестве лигандов для получения металломезогенов были предложены замещенные основания Шиффа. На их основе получены первые парамагнитные смектики [8] и нематики [9]. Показана принципиальная возможность существования металломезогенов с неплоским (пирамидальным) строением координационного узла [10]. Продемонстрирована определяющая роль геометрии хелатного узла в появлении мезоморфизма в металломезогенах [11].

Получен первый высокоспиновый ($S = 5/2$) термотропный жидкий кристалл – мезогенный комплекс с атомом Fe(III) [12]. Синтезированы полядерные (гомо- и гетероядерные) мезогенные комплексы с металлсодержащим лигандом (производные ферроцена), в том числе нематики, имеющие в своем составе шесть атомов железа [13]. Работы по синтезу дали толчок развитию метода ЭПР для исследования парамагнитных металломезогенов [14].

Созданы первые жидкокристаллические (ЖК) каламитики с ионами редкоземельных элементов [15, 16]. Обнаружена рекордная для жидких кристаллов магнитная анизотропия некоторых из этих комплексов [17–20].

В ряду указанных основных задач решалась проблема создания мезогенных комплексов 3d-элементов с переменными спиновыми свойствами (высоко- и низкоспиновыми переходами), т. е. поисковый синтез мультифункциональных систем, сочетающих жидкокристаллические и спин-переменные (*spin-crossover*) свойства.

Мезогенные свойства азометиновых комплексов лантаноидов с различным типом противоиона

Получение жидкокристаллических координационных соединений лантаноидов представляло сложную химическую проблему создания анизометричной молекулы ввиду высокого координационного числа ионов металла (обычно 8–9). Данная проблема впервые была решена в наших работах. Синтезированы мезогенные комплексы ряда лантаноидов состава L_3LnX_3 с лигандами из класса азометиновых соединений (основания Шиффа) (рис. 1) и широким набором противоионов. Работы по исследованию строения и свойств ЖК-лантаноидов позволили нам получить новые низкотемпературные соединения на основе *нежидкокристаллического (немезогенного) и достаточно простого по структуре лиганда*. Применение в качестве лиганда нежидкокристаллического соединения было впервые продемонстрировано в наших работах [20–24].

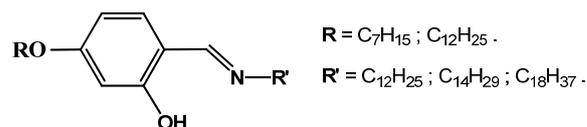


Рис. 1. Структура азометиновых лигандов L в составе комплексов лантаноидов вида L_3LnX_3 , где X = Cl⁻, NO₃⁻, Γ⁻, C_kH_{2k+1}OSO₃⁻ (k = 2–9), CHF₂(CF₂)₅CH₂OSO₃⁻, F(CF₂)₆CH₂OSO₃⁻

Мы исследовали строение полученных соединений комплексом физико-химических методов. Определена структура соединений и впервые предложена модель организации молекул комплексов в мезофазе (рис. 2).

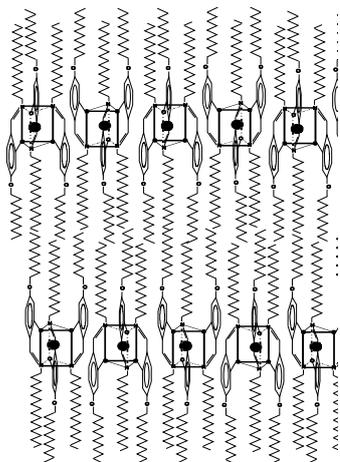


Рис. 2. Модель организации молекул комплексов в мезофазе

Структуры лигандов L и диамагнитного комплекса La(III) подтверждены данными ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Структура модельных немезогенных комплексов Dy(III), Nd(III), Tb(III) состава $\text{L}Ln(\text{NO}_3)_3$ установлена методом рентгеноструктурного анализа. Ближайшее окружение иона лантаноида содержит три атома кислорода нейтрального лиганда и шесть атомов кислорода нитратных групп. Ион редкоземельного элемента девятикоординирован (искаженная квадратная антипризма), при этом лиганд находится в цвиттер-ионной форме (атом водорода смещен к атому азота). Жидкокристаллические свойства (температуры и тепловые эффекты фазовых переходов, тип мезофазы) определялись с использованием поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Наиболее показательным свойством этих соединений является сильная зависимость температур фазовых переходов из кристаллической в смектическую фазу и из смектической в изотропную фазу от природы противоиона. Аналогичные результаты получены и для подобных комплексов других элементов лантаноидного ряда. Межмолекулярные взаимодействия (между молекулами комплексов), определяющие температуры фазовых переходов, зависят также от объема противоиона и подвижности его концевых групп. Об этом свидетельствует, например, зависимость температур фазовых переходов от длины алкильной цепи в алкилсульфатном противоионе комплексов тербия. Близкие результаты получены и для аналогичных комплексов

Er(III). Таким образом, варьируя тип и длину алкильных цепочек в противоионе, удается заметно снизить температуры фазовых переходов и вязкость смектических фаз лантаноидных мезогенных комплексов лантаноидов с основаниями Шиффа.

Магнитные и оптические свойства мезофаз на основе комплексов лантаноидов

В наших экспериментах магнитная восприимчивость и ее анизотропия измерялись стандартным методом Фарадея с использованием магнитных весов в лаборатории профессора В. Хаазе (W. Haase, Darmstadt, TUD). Смектическая фаза, в отличие от нематической, обычно обладает большой вязкостью, поэтому ориентация макроскопических образцов во внешнем поле достигается, как правило, лишь при переходе изотропной фазы в смектическую при охлаждении и не происходит в мезофазе в цикле нагревания образца.

Типичные кривые изменения эффективного магнитного момента комплекса $\text{L}_3\text{Tb}(\text{NO}_3)_2$ в области температур 300–480 К представлена на рис. 3.

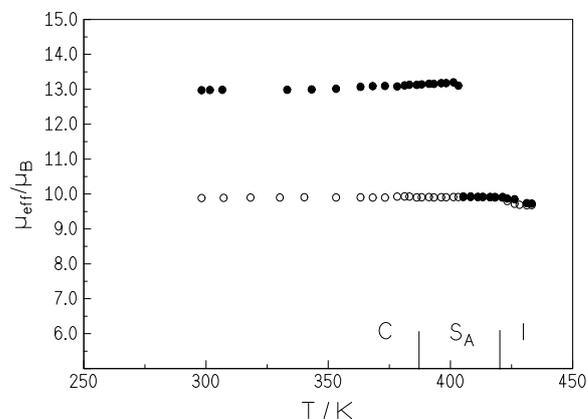


Рис. 3. Изменение эффективного магнитного момента комплекса $\text{L}_3\text{Tb}(\text{NO}_3)_2$ в области температур 300–480 К (○: нагрев, ●: охлаждение)

Наблюдаемая в эксперименте разность значений магнитной восприимчивости в ориентированной магнитным полем (χ_{or}) и неориентированной изотропной фазе (χ_{is}), приведенных к одинаковой температуре, связана с магнитной анизотропией соотношением:

$$\chi_{or} - \chi_{is} = 2 \cdot P(H) \cdot \Delta\chi / 3, \quad (1)$$

где $P(H)$ – параметр ориентационного порядка системы в магнитном поле H :

$$P(H) = \langle 3 \cdot \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2, \quad (2)$$

здесь скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по всем углам θ , образуемым направлениями директоров \bar{n} с магнитным полем H . Поскольку энергия домена W в магнитном поле пропорциональна ($W_\infty - \Delta\chi \cdot H^2 \cdot \cos^2 \theta$), то в полностью ориентированной системе (монокристаллический образец) $P(H) = 1$ при $\Delta\chi > 0$, либо $P(H) = -1/2$ при $\Delta\chi < 0$; в изотропном (неориентированном) образце $P(H) = 0$.

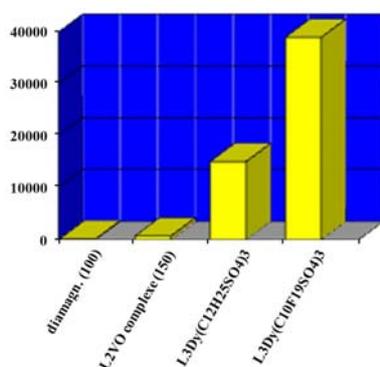


Рис. 4. Значения анизотропии магнитной восприимчивости некоторых лантаноидных мезофаз

Как следует из представленной диаграммы (рис. 4), значения анизотропии магнитной восприимчивости некоторых лантаноидных мезофаз

превышают в несколько сотен раз анизотропию обычных диамагнитных и парамагнитных (с $3d$ -ионами) жидких кристаллов.

Обнаруженное в наших экспериментах заметное различие величин магнитной анизотропии мезофаз лантаноидных комплексов с данным противоионом от длины его алкильной цепи можно связать с различием вязкости мезофаз этих соединений, хотя нельзя исключить и фактор некоторого различия в координации противоионов к центральному иону.

Первые аддукты трис(β -дикетонатов) лантаноидов с основаниями Льюиса (рис. 5), проявляющие жидкокристаллические свойства, были получены в 2002 г. [25] и показали наиболее типичный для термотропных лантанидомезогенов смектический А мезоморфизм. Было показано влияние структуры лигандов на жидкокристаллические и люминесцентные свойства лантанидомезогенов [26, 27]. Однако, наиболее важными для исследований и тем более для применения являются лантанидомезогены, обладающие нематической мезофазой [28, 29]. Большой интерес к нематическим мезофазам связан с тем, что в отличие от всех других типов мезофаз она обладает наименьшей вязкостью. Это открывает более широкие возможности ориентации молекул жидкого кристалла с помощью ориентантов или слабых электрических и магнитных полей.

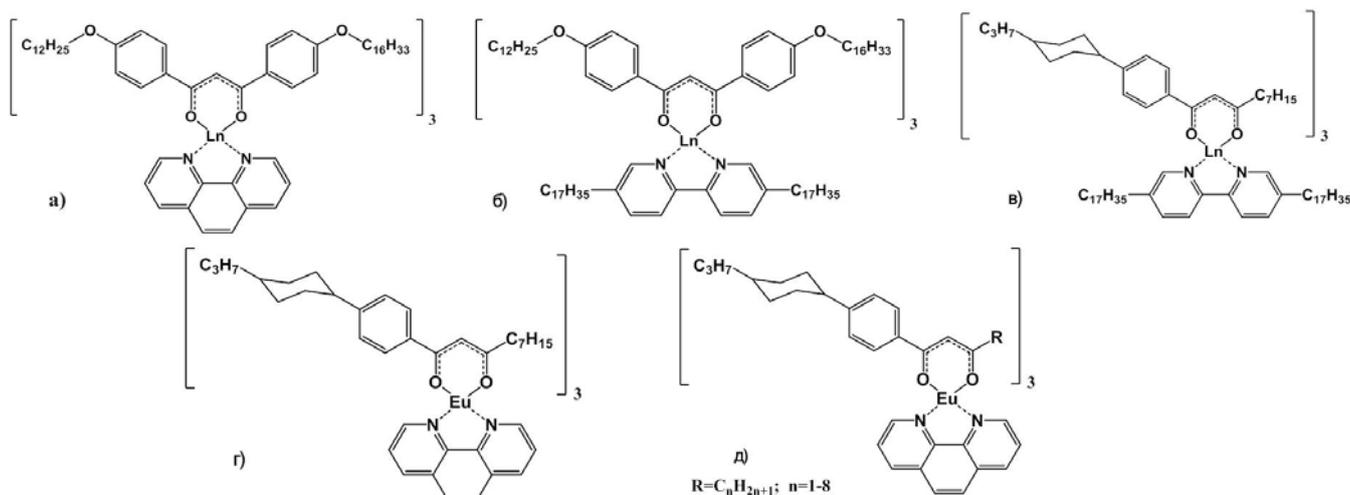


Рис. 5. Структуры некоторых мезогенных аддуктов трис(β -дикетонатов) лантаноидов с основаниями Льюиса

К настоящему времени в литературе представлено только пять сообщений относительно удачных попыток синтеза нематических лантанидо-мезогенов [30–34]. Однако свойства соединений, описанных в первой цитируемой статье, воспроизвести не удалось и было опубликовано официальное опровержение этих результатов [35]. В аддуктах, полученных в группе профессора Биннеманса [31, 32], жидкокристаллические свойства комплексам придавались за счет присоединения нематогенной молекулы лиганда. Комплексы имели очень сложную структуру, узкие интервалы существования мезофазы, и что особенно затрудняло их дальнейшее изучение, обладали высокой температурой просветления, при которой они разлагались. Работы с этими соединениями не имели продолжения.

В 2007 г. нам впервые в мире удалось получить термостабильные нематические лантанидо-содержащие ЖК. Результаты по исследованию поляризованной люминесценции этих соединений были опубликованы в [33]. Важной особенностью полученных комплексов являлась их бифункциональность, а именно сочетание оптических свойств с регулируемой с помощью ориентации поляризацией излучения, т. е. появлялась возмож-

ность управлять оптическими свойствами за счет ориентации образца или, другими словами, менять дихроичное отношение за счет магнитных и электрических полей. Были установлены факторы, определяющие магнитное и ориентационное поведение парамагнитных аддуктов трис(β-дикетонатов) лантаноидов в растворе и мезофазе [36].

Была показана возможность управления эффективностью люминесценции лантаноидов с помощью внешних магнитных полей [37]. Один из полученных лантанидомезогенов (рис. 5, з) был запатентован в 2013 г. в качестве люминесцентного материала [38].

В 2014 г. совместно с группой профессора Е. И. Рюмцева впервые удалось определить знак и величину диэлектрической анизотропии нематических комплексов лантаноидов (рис. 5, д) [39].

К новым уникальным результатам, соответствующим мировому уровню, следует отнести показанную авторами возможность использования мезогенных комплексов лантаноидов в качестве фотостабильных материалов с управляемой с помощью лазера обратимой люминесценцией (рис. 6) [40].

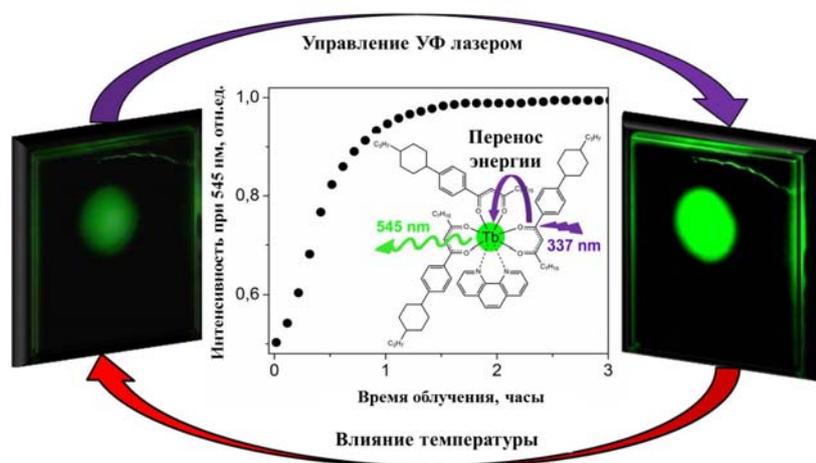


Рис. 6. Фотостабильные материалы на основе мезогенных комплексов лантаноидов с управляемой с помощью лазера обратимой люминесценцией

Последние исследования также показали, что оптическая анизотропия полученных лантанидо-содержащих ЖК на два порядка меньше ани-

зотропии классических ЖК [41], что позволяет в перспективе их использовать в качестве оптических сред высокой прозрачности (рис. 7) [42].

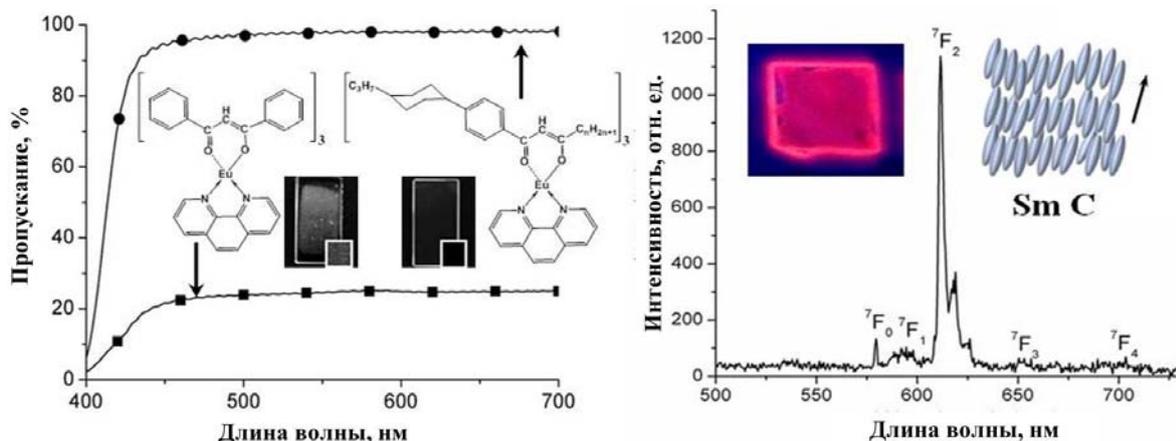


Рис. 7. Мезогенные комплексы лантаноидов в качестве оптических сред высокой прозрачности

В настоящее время ведутся работы по изучению возможности использования мезогенных комплексов лантаноидов в качестве компонентов полупроводниковых полимерных материалов для молекулярной электроники (*OLED*). Преимуществом при использовании комплексов лантаноидов является в первую очередь то, что появляется возможность изменять цвет излучения за счет замены ионов лантаноидов (Tm (III) – голубой, Tb(III) – зеленый, Eu(III) – красный, Dy(III) – желтый, Sm(III) – оранжевый). Путем комбинирования ионов можно добиться любого цвета излучения, в том числе белого. Технологическим превосходством мезогенных комплексов лантаноидов перед аналогами является их повышенная растворимость в органических растворителях и смешиваемость, ввиду определенного структурного подобия (анизотропная форма, наличие алкильных цепей в торцевых частях молекул), с проводящими сопряженными полимерами. Это дает возможность повысить порог концентрации излучающих ионов и добиться максимальной эффективности излучения таких материалов.

Мезогенные комплексы железа со спин-переменными свойствами

Первый в мире полученный комплекс, который проявляет как жидкокристаллические (смектическая А фаза в интервале температур 115–146 °С), так и спин-переменные свойства, представлял собой комплекс Fe(III) с основанием Шиффа (рис. 8).

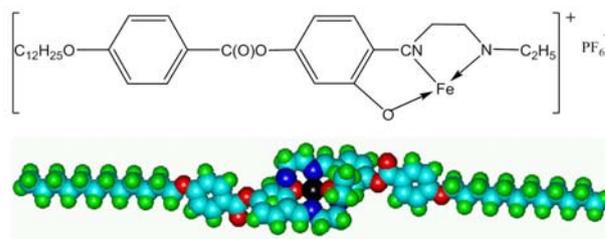


Рис. 8. Первый пример сосуществования спин-переменных и жидкокристаллических свойств в комплексе Fe(III) с основанием Шиффа [43] и структура молекулы, рассчитанная методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d,p))

Дальнейшее развитие направления предложенных Ю. Г. Галяметдиновым идей по структуре координационных мезогенов со спин-переменными свойствами получило в совместных работах по их синтезу и исследованию в содружестве с немецкими и испанскими исследователями. В качестве лигандов в этих работах были использованы производные триазолов (рис. 9).

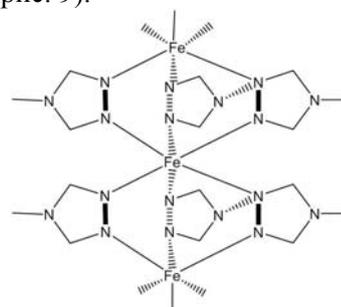


Рис. 9. Производные триазолов, использованные в синтезе координационных мезогенов со спин-переменными свойствами

В наших работах была показана возможность сосуществования переходов твердая фаза – жидкий кристалл и изменения спинового состояния [44]. Нами описаны соединения, в

которых это явление наблюдалось при комнатной температуре (рис. 10) [45].

В последнее время получены интересные соединения «звездной» структуры (рис. 11) [46].

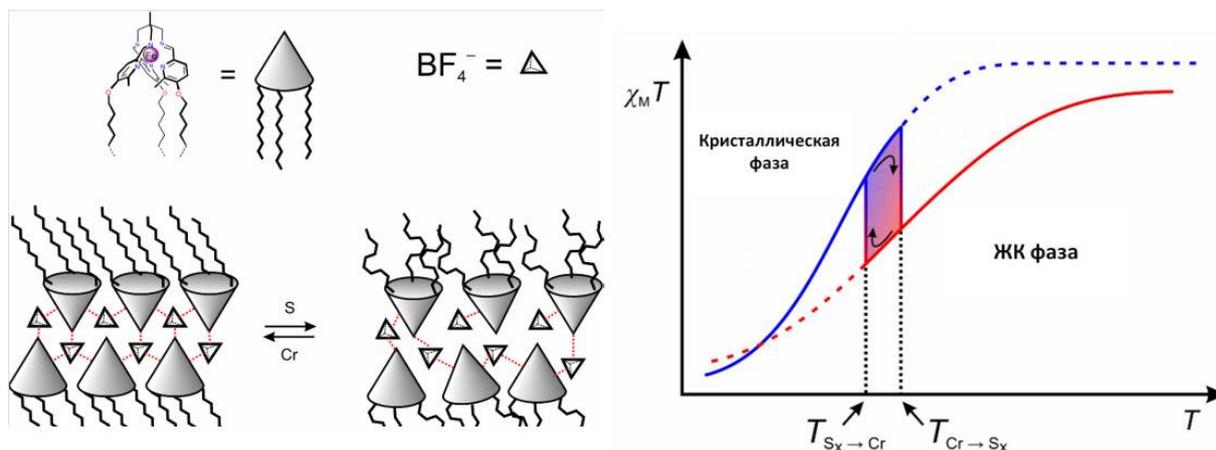


Рис. 10. Переход твердая фаза – жидкий кристалл и изменение спинового состояния в металломезогенных соединениях Fe(II)

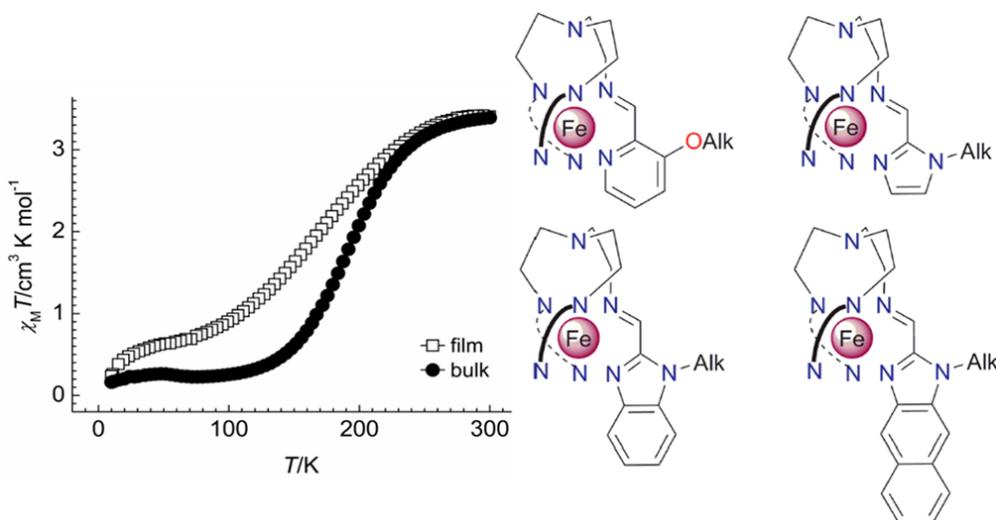


Рис. 11. Мезогенные соединения Fe(II) «звездной» структуры

Лиотропные металломезогены

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) представляют уникальный класс самоорганизующихся мягких (*soft*) систем, имеющих существенный потенциал для фундаментальных и прикладных работ. Концептуальным подходом является использование лиотропных жидкокристаллических фаз для контроля самоорганизации наноразмерных ассоциатов, что открывает возможность дизайна новых архитектур и легко

перестраиваемых пространственно организованных материалов. ЛЖК-системы позволяют регулировать концентрацию, размеры и архитектуру молекулярных структур в макромасштабах путем варьирования состава и температуры системы. Введение в мезогенную систему иона металлантаноида, позволяет существенно модифицировать ее структурные и физико-химические свойства и создавать материалы с необычными электрическими, магнитными и оптическими характеристиками.

Таким образом, ярко выраженная тенденция амфифильных молекул к самоорганизации, приводящая к многообразию типов молекулярных упаковок в лиотропных системах в сочетании с уникальными свойствами ионов лантаноидов, позволяет подойти к реализации задачи получения полифункциональных надмолекулярно-организованных материалов. Несмотря на повышенный интерес к лиотропным металломезогенам, имеется ограниченное количество работ, посвященных лантаноидсодержащим ЛЖК.

Впервые лиотропное поведение комплексов редкоземельных элементов с анионным лигандом додецилсульфатом $\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_3$, где Ln- La, Y, Lu в этиленгликоле, воде и смеси двух растворителей, представлено в [47]. Комплексы металл – сурфактант являются примером идеального сочетания химии координационных соединений и коллоидной химии, проявляя свойства, характерные как для ПАВ (самоорганизация и поверхностная активность), так и для иона металла (окислительно-восстановительные, каталитические, магнитные и оптические). В общем случае для амфифильных лиотропных металломезогенов используются те же принципы структурной самоорганизации, как и применяемые для дизайна лиотропных систем, образованных из обычных органических амфифилов. Процесс формирования комплекса металл – лиганд основан на координации ионом

металла полярной части амфифильной молекулы. Обзор литературных данных до 2002 г., освещающий лантаноидсодержащие мезогены, их термотропное, лиотропное и мицеллярное поведение, представлен в [48].

В 2005 г. нами впервые был предложен синтез Ln-содержащих ЛЖК на основе оксиэтилированного ПАВ – монододецилового эфира декаэтиленгликоля [49]. Соединения, имеющие в своей структуре оксиэтиленовые группы, представляются наиболее интересными источниками для молекулярного дизайна жидкокристаллических материалов как термотропного, так и лиотропного типа. Они сочетают высокую гибкость цепей, приводящую к низкой температуре плавления, с возможностью водородного связывания с протонными растворителями, что способствует иницированию и стабилизации ЖК-фазы. Впоследствии развитие исследований в данном направлении позволило создать лантаноидсодержащие лиотропные жидкокристаллические системы на основе низкомолекулярных (сурфактанты), супрамолекулярных (оксиэтилированные каликс[4]арены) и высокомолекулярных соединений (системы ПАВ – полимер), обладающих гексагональным, ламеллярным, кубическим и нематическим типом надмолекулярной организации [50–53]. Характерные текстуры, наблюдаемые в поляризованном свете, представлены на рис. 12.

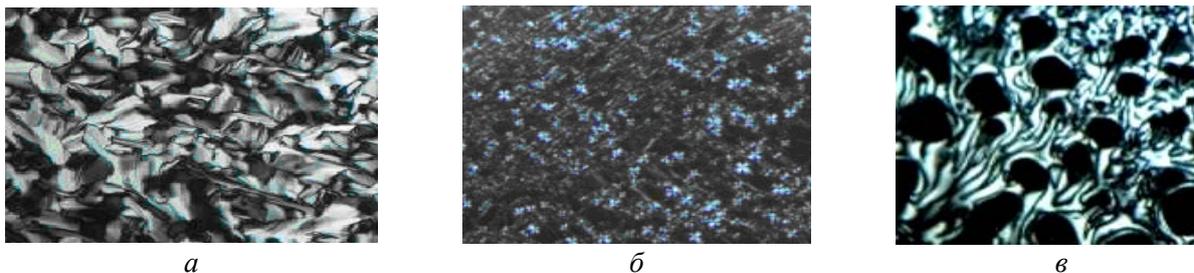


Рис. 12. Текстура гексагональной (а) мезофазы (система $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{La}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}$), ламеллярной (б) мезофазы (система $\text{C}_{12}\text{EO}_4/\text{La}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}$) и нематической (в) фазы (система $\text{C}_{12}\text{DMAO}/\text{La}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$)

Установлено, что введение иона лантаноида в системы приводит к увеличению температурного интервала и расширению концентрационной области существования мезофаз, а в случае оксиэтилированных каликс[4]аренов является определяющим в процессе формирования лиотропной мезофазы. Построенные фазовые

диаграммы состояния данных систем позволяют определить температурные и концентрационные пределы управления типом надмолекулярной организации, геометрическими и термодинамическими параметрами лиотропных систем, расширяя справочную базу металломезогенов [54, 55].

Комплексом физико-химических методов было установлено, что координация иона Ln(III) с неионными ПАВ происходит посредством межмолекулярных взаимодействий с оксиэтилированными группами молекулы ПАВ как с участием молекул воды, так и нитрат ионов, бидентантно связанных с ионами лантаноида [56–59]. Впервые по данным времени жизни люминесценции проведена количественная оценка степени гидратации первой координационной сферы ионов Eu(III) и Tb(III) в жидкокристаллическом состоянии. Показано, что при уменьшении в сурфактанте числа оксиэтилированных групп, в координационном узле наблюдается увеличение количества молекул воды [60].

Исследование оптических свойств Ln(III)-содержащих лиотропных мезогенов в различных фазовых состояниях показало, что в комплексах европия существенный вклад оказывает тип надмолекулярной организации мезофазы – в гексагональной фазе эффективность люминесценции выше в два раза по сравнению с ламеллярной. Гексагональные Eu(III)-содержащие мезофазы более чувствительны к замене растворителей, и для них в большей степени выражается влияние мольного соотношения ПАВ:Ln(III) по сравнению с комплексами тербия. На основании данных температурно-зависимой эмиссии и константы затухания установлена взаимосвязь жидкокристаллического состояния и оптических свойств лиотропных систем (рис. 13) [60].

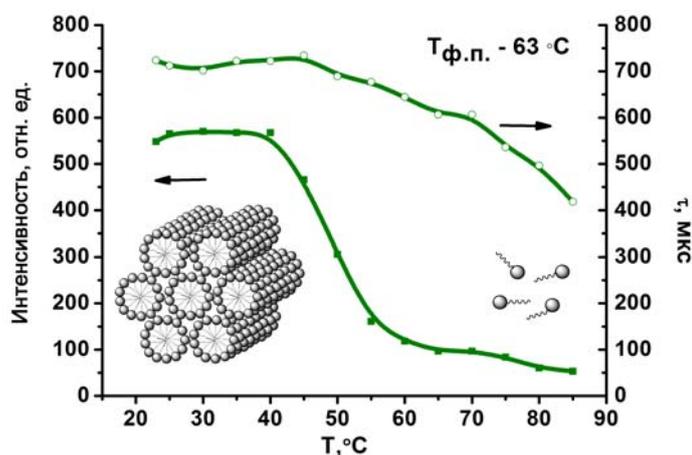


Рис. 13. Температурно-зависимая эмиссия и время жизни люминесценции ($\lambda_{\text{макс.}} = 544$ нм) образца системы $C_{12}EO_{10}/Tb(III)/H_2O$ 95/5 мас. %

Одним из новых направлений использования лиотропных мезофаз, представляющих большой потенциальный интерес, является создание биоорганических темплатов как для исследования биологических состояний, так и в технологии биоминерализации, когда конечный продукт формирует биомимическую структуру. В этом плане интересными объектами являются амфифильные соединения, содержащие в составе звенья биоструктур или биосовместимые единицы. Нами исследовались индивидуальные и лантаноид-содержащие системы на основе оксиэтилированного холестерина со степенью оксиэтирования $m = 10$ ($CholEO_{10}$). Данное соединение проявляет свойства термотропного и лиотропного ЖК (рис. 14). Текстуры, наблюдаемые в поляризованном свете (рис. 14), типичны для смектика C (SmC).

Совокупность уникальных люминесцентных и координационных свойств ионов лантаноидов позволяет использовать системы на их основе в качестве оптических зондов для распознавания биоактивных субстанций. На основе комплекса Tb(III) с 1,10-фенантролином и комплекса Tb(III) с трифторацетилацетоном, солюбилизованных в организованных средах на основе мицелл и везикул неионных ПАВ, были предложены эффективные люминесцентные зонды в молекулярном распознавании нестероидного противовоспалительного препарата ибупрофена и аскорбиновой кислоты, основанные как на эффектах сенсibilизированной люминесценции, так и динамического тушения [61].

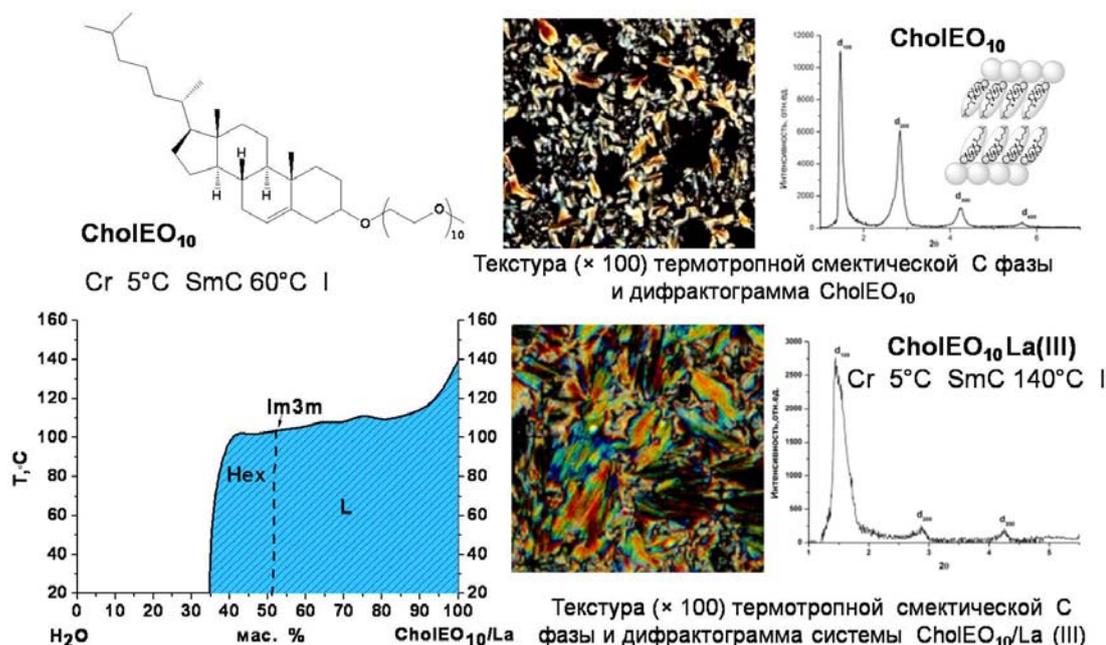


Рис. 14. Жидкокристаллические и структурные свойства систем на основе CholEO₁₀

В последнее десятилетие наблюдается растущий интерес к лантаноидсодержащим гибридным органо-неорганическим материалам, активно используемым при создании устройств молекулярной оптоэлектроники в качестве оптических усилителей, оптических волноводов, *OLED*. Основываясь на разработанном нами подходе к созданию люминесцентных лиотропных систем, был предложен новый способ получения гибридных силикатных Ln-содержащих (Eu(III), Tb(III), Dy(III)) композитов на основе *in situ* подхода, заключающегося в использовании в качестве структуроорганизующего и управляющего агента лиотропной лантаноидсодержащей мезофазы, посредством золь-гель метода.

Полученные гибридные пленочные композиты обладают высоким коэффициентом светопропускания (~99 %), эмиссией в красной, желтой и зеленой областях спектра, значительным (в случае иона Tb(III)) временем жизни и проявляют эффекты поляризованной люминесценции (рис. 15), что делает их перспективными материалами для молекулярной оптоэлектроники [62].

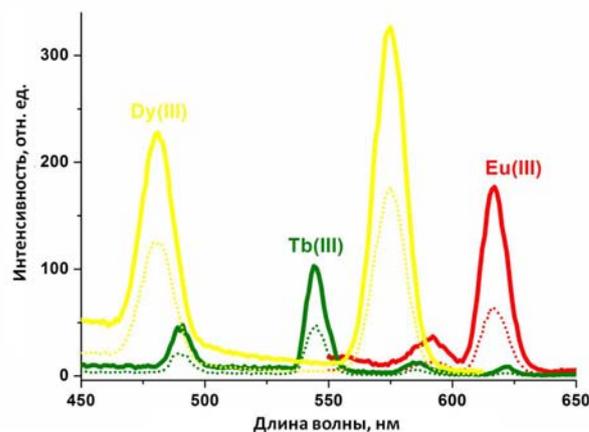


Рис. 15. Спектры поляризованной люминесценции гибридных пленок SiO₂/C₁₂EO₁₀/Ln(III)

Заключение

Начатое и развитое нами направление синтеза multifunctional жидких кристаллов, обладающих термоиндуцированными спиновыми переходами, привело к созданию перспективных объектов для спинтроники. Создание жидких кристаллов

таллов на основе комплексов лантаноидов, обладающих увеличенной более чем на два порядка магнитной анизотропией и существенно более низкой температурой фазовых переходов и вязкостью, несомненно, служит стимулом развития магнитооптики жидких кристаллов. Установленные закономерности процессов самоорганизации лантаноидсодержащих систем на разных ступенях самосборки амфифильных молекул от мицеллярных растворов к жидкокристаллическим надмолекулярно-организованным средам, понимание связи между их строением и физико-химическим поведением открывают возможности создания полифункциональных систем, перспективных для молекулярного распознавания, биомедицины и нанотехнологии.

Показана возможность использования мезогенных комплексов лантаноидов в качестве фотостабильных материалов с управляемой с помощью лазера обратимой люминесценцией.

Получены лантаноидсодержащие ЖК-среды в которых оптическая анизотропия на два порядка меньше таковой классических ЖК, что позволяет в перспективе их использовать в качестве оптических люминесцентных сред высокой прозрачности. Таким образом, работы казанских химиков и физиков обеспечили не только развитие фундаментальных знаний о природе этого класса соединений, но и вышли на практическое применение их в качестве материалов в молекулярной электронике и биомедицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00758).

Список литературы / References

1. Vorländer D. Verhalten der Salze organischer Säuren beim Schmelzen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1910, **43**(3), 3120–3135. DOI: 10.1002/cber.19100430373.
2. Giroud-Godquin A.M., Maitlis P.M. Metallomesogens: metal complexes in organized fluid phases. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1991, **30**(4), 375–402. DOI: 10.1002/anie.199103751.
3. Hudson S.A., Maitlis P. Calamitic metallomesogens: metal-containing liquid crystals with rodlike shapes. *Chem. Rev.*, 1993, **93**(3), 861–885. DOI: 10.1021/cr00019a002.
4. Inorganic Materials. Ed. by D.W. Bruce, D. O'Hare. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 1992, 543 p.
5. Полищук А. П., Тимофеева Т. В. Жидкокристаллические металлосодержащие фазы // *Успехи химии*. 1993. Т. 62, № 4. С. 319–350. [Polishchuk A.P., Timofeeva T.V. Metal-containing liquid-crystal phases. *Russian Chemical Reviews*, 1993, **62**(4), 291–321. DOI: 10.1070/RC1993v062n04ABEH000019.].
6. Metallomesogens: synthesis, properties and applications. Ed. by J.L. Serrano. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996, 498 p. DOI: 10.1002/9783527615094.
7. Binnemans K. Luminescence of metallomesogens in the liquid crystal state. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**(4), 448–453. DOI: 10.1039/B811373D.
8. Галяметдинов Ю. Г., Закиева Д. З., Овчинников И. В. Парамагнитный жидкокристаллический металлокомплекс, образующий нематическую мезофазу // *Известия АН СССР. Сер. химическая*. 1986. № 2. С. 491. [Galyametdinov Yu.G., Zakieva D.Z., Ovchinnikov I.V. A paramagnetic liquid crystal metal complex forming a nematic meso phase. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 1986, **35**(2), 454–454. DOI: 10.1007/BF00952954.].
9. Галяметдинов Ю. Г., Иванова Г. И., Овчинников И. В. Синтез жидкокристаллического комплекса ванадила с основанием Шиффа // *ЖОХ*. 1984. Т. 54, № 12. С. 2796–2797. [Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I., Ovchinnikov I.V. Sintez zhidkokristallicheskogo kompleksa vanadila s osnovaniem Shiffa (Synthesis of a liquid-crystalline vanadium complex with Schiff base). *Russ. J. Gen. Chem.*, 1984, **54**(12), 2796–2797 (in Russian)].
10. Галяметдинов Ю. Г., Бикчантаев И. Г., Овчинников И. В. Влияние геометрии хелатного узла на проявление жидкокристаллических свойств в комплексах переходных металлов с основанием Шиффа // *ЖОХ*. 1988. Т. 58, № 6. С. 1326–1331. [Galyametdinov Yu.G., Bikchantaev I.G., Ovchinnikov I.V. Vliyanie geometrii khelatnogo uzla na proyavlenie zhidkokris-tallicheskih svoystv v kompleksakh perekhodnykh metallov s osnovaniem Shiffa (Influence of the geometry of chelate center on the liquid-crystalline properties of transition metal complexes with a Schiff base). *Russ. J. Gen. Chem.*, 1988, **58**(6), 1326–1331. (in Russian)].
11. Галяметдинов Ю. Г., Иванова Г. И., Овчинников И. В. Парамагнитный жидкокристаллический комплекс Fe(III) с основанием Шиффа // *Известия АН СССР. Сер. химическая*. 1989. № 8. С. 1931. [Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I., Ovchinnikov I.V. Paramagnetic liquid crystal complex of iron(III) with a Schiff base // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 1989, **38**(8), 1776. DOI: 10.1007/BF00956977].

12. Галяметдинов Ю. Г., Кадкин О. Н., Овчинников И. В. Синтез жидкокристаллических производных ферроцена и его комплексов с Cu^{2+} // *Изв. АН. Сер. химическая*. 1992. № 2. С. 402–407. [Galyametdinov Yu.G., Kadkin O.N., Ovchinnikov I.V. Synthesis of liquid crystal ferrocene derivatives and their complexes with Cu^{2+} . *Russ. Chem. Bull.*, 1992, **41**(2), 316–319. DOI: 10.1007/BF00869522].
13. Овчинников И. В., Бикчантаев И. Г., Галяметдинов Ю. Г. Парамагнитные жидкокристаллические металлокомплексы // Радиоспектроскопия конденсированных сред / под ред. М. М. Зарипова. М.: Наука, 1990. С. 61–90. [Ovchinnikov I.V., Bikchantaev I.G., Galyametdinov Yu.G. Paramagnitnye zhidkokristallicheskie metallokompleksy (Paramagnetic liquid-crystalline metal complexes). In: Radiospektroskopiya kondensirovannykh sred. Ed. by M. M. Zaripov. Moscow: Nauka, 1990, 61–90. (in Russian)].
14. Овчинников И. В., Галяметдинов Ю. Г., Бикчантаев И. Г. Парамагнитные жидкокристаллические металлокомплексы // *Известия АН СССР. Серия физическая*. 1989. Т. 53. № 10. С. 1870–1879. [Ovchinnikov I.V., Galyametdinov Yu.G., Bikchantaev I.G. Paramagnitnye zhidkokristallicheskie metallokompleksy (Paramagnetic liquid-crystalline metal complexes). *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of physical science*, 1989, **53**(10), 1870–1879. (in Russian)].
15. Галяметдинов Ю. Г., Иванова Г. И., Овчинников И. В. Жидкокристаллические комплексы редкоземельных элементов с основанием Шиффа // *Известия АН СССР. Сер. химическая*. 1991. Т. 40. № 5. С. 1232–1233. [Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I., Ovchinnikov I.V. Liquid-crystalline complexes of rare-earth elements with a Schiff base. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 1991, **40**(5), 1109. DOI: 10.1007/BF00961392].
16. Харитоновна О. А., Просвирин А. В., Галяметдинов Ю. Г., Овчинников И. В. Синтез и магнитооптические свойства жидкокристаллических комплексов лантаноидов с β -аминовинилкетонами // *Известия АН. Сер. химическая*. 1996. № 9. С. 2331–2333. [Kharitonova O.A., Prosvirin A.V., Galyametdinov Yu.G., Ovchinnikov I.V. Synthesis and magneto-optical properties of mesomorphic complexes of lanthanides with β -aminovinyl ketones. *Russ. Chem. Bull.*, 1996, **45**(9), 2213–2215. DOI: 10.1007/BF01430744].
17. Овчинников И. В., Галяметдинов Ю. Г., Просвирин А. В. Металломезоген с большой магнитной анизотропией // *Известия АН. Сер. химическая*. 1995. № 4. С. 787–788. [Ovchinnikov I.V., Galyametdinov Yu.G., Prosvirin A.V. Metallomesogen with a large magnetic anisotropy. *Russ. Chem. Bull.*, 1995, **44**(4), 768–769. DOI: 10.1007/BF00698523].
18. Галяметдинов Ю. Г., Атанассопуло М., Хаазе В., Овчинников И. В. Мезогенный комплекс тербия(III) с рекордной магнитной анизотропией // *Координационная химия*. 1995. Т. 21, № 9. С. 751–752. [Galyametdinov Yu.G., Athanassopoulou M., Haase W., Ovchinnikov I.V. Mesogenic terbium(III) complex with a record magnetic anisotropy. *Russ. J. Coord. Chem.*, 1995, **21**(9), 751–752].
19. Бикчантаев И., Галяметдинов Ю., Харитоновна О., Овчинников И. В., Брусе Д. В., Данмур Д. А., Гиоллон Д., Хейнрих В. Магнитные свойства редкоземельных β -энаминокетонных металломезогенов. *Liq. Cryst.*, 1996, **20**(4), 489–492. DOI: 10.1080/02678299608032063.
20. Галяметдинов Ю., Атанассопуло М., Грисар К., Харитоновна О., Сото Бустаманте Е. А., Тинчурина Л., Овчинников И., Хаазе В. Синтез и магнитные исследования редкоземельных жидких кристаллов с большой магнитной анизотропией. *Chem. Mat.*, 1996, **8**(4), 922–926. DOI: 10.1021/cm950527o.
21. Галяметдинов Ю. Г., Иванова Г. И., Овчинников И. В., Биннеманс К., Брюс Д. В. Синтез и мезогенные свойства некоторых азометиновых комплексов лантаноидов с алкилсульфатными анионами // *Известия РАН. Сер. химическая*. 1999. Т. 48, № 2. С. 387–389. [Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I., Ovchinnikov I.V., Binnemans K., Bruce D.W. Synthesis and mesogenic properties of azomethine complexes of lanthanides with alkyl sulfate anions. *Russ. Chem. Bull.*, 1999, **48**(2), 385–387. DOI: 10.1007/BF02494572].
22. Малихина Л. В., Просвирин А. В., Овчинников И. В., Галяметдинов Ю. Г. Структура и ориентация в мезофазе комплексов лантаноидов с алкилсульфатным противоионом // Структура и динамика молекулярных систем: Тез. докл. Йошкар-Ола; Казань; Москва, 2000. С. 134–138. [Malykhina L.V., Prosvirin A.V., Ovchinnikov I.V., Galyametdinov Yu.G. Struktura i orientatsiya v mezofaze kompleksov lantanoidov s alkilsulfatnym protivoionom (Structure and orientation in the mesophase of lanthanide complexes with alkylsulfate counterion). Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem (Structure and dynamics of molecular systems). Yoshkar-Ola; Kazan; Moscow Russia, 2000. Abstract book. P. 134–138. (in Russian)].

23. Малыгина Л. В., Просвирин А. В., Хаазе В., Галяметдинов Ю. Г. Синтез и магнитные свойства жидкокристаллических комплексов лантаноидов с алкилсульфатным противоионом // *Известия РАН. Сер. химическая*. 2001. Т. 50, № 3. С. 488–493. [Malykhina L.V., Prosvirin A.V., Haase W., Galyametdinov Yu.G. Synthesis and magnetic properties of liquid crystalline lanthanide complexes with alkylsulfate counterions. *Russ. Chem. Bull.*, 2001, **50**(3), 488–493. DOI: 10.1023/A:1011373510384].
24. Binnemans K., Galyametdinov Yu., Van Deun R., Bruce D., Collinson S., Polishchuk A., Bikchantaev I., Haase W., Prosvirin A., Tinchurina L., Litvinov I., Gubajdullin A., Rakhmatullin A., Uytterhoeven K., Meervelt L. Rare-earth-containing magnetic liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(18), 4335–4344. DOI: 10.1021/ja993351q.
25. Галяметдинов Ю. Г., Туранова О. А., Вен Ван, Князев А. А., Хаазе В. Синтез жидкокристаллических аддуктов β-дикетонатов лантаноидов с некоторыми основаниями Льюиса // *ДАН: Химия*. 2002. Т. 384, № 2. С. 206–209 [Galyametdinov Yu.G., Turanova O.A., Van V., Knyazev A.A., Haase W. Synthesis of liquid-crystalline adducts of lanthanide β-diketonates with some Lewis acids. *Doklady chemistry*, 2002, **384**(1–3), 144–146. DOI: 10.1023/A:1015557629627].
26. Князев А. А., Лобков В. С., Галяметдинов Ю. Г. Жидкокристаллический аддукт β-дикетоната Eu(III) с 5,5'-ди(гептадецил)-2,2'-бипиридином // *Известия РАН. Сер. химическая*. 2004. № 4. С. 904–905 [Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G., Lobkov V.S. Liquid-crystalline complex of Eu^{III} β-diketonate with 5,5'-di(heptadecyl)-2,2'-bipyridine. *Russ. Chem. Bull.*, 2004, **53**(4), 942–943. DOI: 10.1023/B:RUCB.0000037869.44796.4c].
27. Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G., Goderis B., Driesen K., Goossens K., Gorller-Walrand Ch., Binnemans K., Cardinaels Th. Liquid-crystalline ternary rare-earth complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **2008**(5), 756–761. DOI: 10.1002/ejic.200700856.
28. Binnemans K. Liquid-crystalline lanthanide complexes. *Mater. Sci. Forum*, 1999, **315–317**, 169–174. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.315-317.169.
29. Giménez R., Lydon D.P., Serrano J.L. Metallo-mesogens: a promise or a fact?. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2002, **6**(6), 527–535. DOI: 10.1016/S1359-0286(03)00009-3.
30. Kumar P.A., Pisipati V.G.K.M. Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2000, **30**(6), 1099–1112. DOI: 10.1080/00945710009351822.
31. Cardinaels T., Driesen K., Parac-Vogt T.N., Heinrich B., Bourgoigne C., Guillon D., Donnio B., Binnemans K. Design of high coordination number metallomesogens by decoupling of the complex-forming and mesogenic groups: nematic and lamellar mesophases. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(26), 6589–6598. DOI: 10.1021/cm0513177.
32. Goossens K., Bruce D.W., Van Deun R., Binnemans K., Cardinaels T. Nematogenic tetracatenar lanthanidemesogens. *Dalton Trans*, 2012, **41**(43), 13271–13273. DOI: 10.1039/C2DT31870A.
33. Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhabarov V.I., Cardinaels T., Driesen K., Gorller-Walrand Ch., Binnemans K. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes. *Adv. Mater.*, 2008, **20**(2), 252–257. DOI: 10.1002/adma.200701714.
34. 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.
35. Van Deun R., Parac-Vogt T.N., Van Hecke K., Van Meervelt L., Binnemans K., Guillon D., Donnio B. Liquid-crystalline azines formed by the rare-earth promoted decomposition of hydrazide «habbe» ligands: structural and thermal properties. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**(7), 1639–1645. DOI: 10.1039/B303941M.
36. Джабаров В. И., Князев А. А., Николаев В. Ф., Галяметдинов Ю. Г. Анизотропия молекулярной магнитной восприимчивости мезогенных комплексов лантаноидов // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85, № 8. С. 1568–1572. [Dzhabarov V.I., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G., Nikolaev V.F. Anisotropy of the magnetic susceptibility of mesogeneous lanthanide complexes. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2011, **85**(8), 1450–1453. DOI: 10.1134/S0036024411080085].
37. Knyazev A.A., Molostova E.Yu., Krupin A.S., Heinrich B., Donnio B., Haase W., Galyametdinov Yu.G. Mesomorphic behaviour and luminescent properties of mesogenic β-diketonate lanthanide adducts with 5,5-di(heptadecyl)-2,2-bipyridine. *Liq. Cryst.*, 2013, **40**(7), 857–863. DOI: 10.1080/02678292.2013.795626.
38. Пат. 2499022. Трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)декан-1,3-дионо]-[1,10-фенантролин] европия в качестве люминесцентного материала / Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г., Молостова Е. Ю., Лобков В. С.; официальная регистрация в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам 20.11.2013. М., 2013. [Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G., Molostova E.Yu., Lobkov V.S. Tris[1-(4-(4-propylsiklogeksil)fenil)dekan-1,3-diono]-[1,10-fenantrolin]evropiya v kachestve lyuminesstentnogo materiala (Tris[1-(4-(4-propylcyclohexyl)phenyl)de-

- can-1,3-dione]-[1,10-phenanthroline] europium as a luminescent material). Russian patent № 2499022 (20.11.2013). Right holders: Kazanskiy natsional'nyy issledovatel'skiy tekhnologicheskii universitet (in Russian)].
39. Добрун Л. А., Сахацкий А. С., Ковшик А. П., Рюмцев Е. И., Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г. Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2014. Т. 99, № 3–4. С. 150–153. [Dobrun L.A., Sakhatskii A.S., Kovshik A.P., Ryumtsev E.I., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Dielectric properties of an ytterbium-based nematic liquid-crystal complex. *JETP Letters*, 2014, **99**(3), 133–135. DOI: 10.1134/S0021364014030072].
 40. Lapaev D., Nikiforov V., Safiullin G., Lobkov V., Salikhov K., Knyazev A., Galyametdinov Yu. Laser control and temperature switching of luminescence intensity in photostable transparent film based on terbium(III) β -diketonate complex. *Opt. Mater.*, 2014, **37**, 593–597. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.07.027.
 41. Ковшик А. П., Крайнюков Е. С., Ковшик С. А., Князев А. А., Галяметдинов Ю. Г., Рюмцев Е. И. Оптическая анизотропия жидкокристаллических комплексов лантаноидов // *Оптика и спектроскопия*. 2014. Т. 116, № 1. С. 68–74. [Kovshik A.P., Krainyukov E.S., Kovshik S.A., Ryumtsev E.I., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Optical anisotropy of liquid-crystal lanthanide complexes. *Opt. Spectrosc.*, 2014, **116**(1), 56–61. DOI: 10.1134/S0030400X1401010X].
 42. 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.
 43. Galyametdinov Yu., Ksenofontov V., Ovchinnikov I., Gutlich P., Haase W. First example of coexistence of thermal spin transition and liquid-crystal properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**(22) 4269–4271. DOI: 10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4269:AID-ANIE4269>3.0.CO;2-8.
 44. Seredyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V., Galyametdinov Yu., Kusz J., Gütlich P. Does the solid–liquid crystal phase transition provoke the spin-state change in spin-crossover metallomesogens?. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(4), 1431–1439. DOI: 10.1021/ja077265z.
 45. Seredyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V., Galyametdinov Yu., Gütlich P. Iron(II) metallomesogens exhibiting coupled spin state and liquid crystal phase transitions near room temperature. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**(14), 2089–2101. DOI: 10.1002/adfm.200800049.
 46. Seredyuk M., Muñoz M.C., Ksenofontov V., Gutlich P., Galyametdinov Yu.G. Spin crossover star-shaped metallomesogens of Iron(II). *Inorg. Chem.*, 2014, **53**(16), 8442–8454. DOI: 10.1021/ic5010159.
 47. Galyametdinov Yu.G., Jervis H.B., Bruce D.W., Binnemans K. Lyotropic mesomorphism of rare-earth trisalkylsulphates in water-ethylene glycol system. *Liq. Cryst.*, 2001, **28**(12), 1877–1879. DOI: 10.1080/02678290110093219.
 48. Binnemans K., Gorller-Walrand C. Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants. *Chem. Rev.*, 2002, **102**(6), 2303–2345. DOI: 10.1021/cr010287y.
 49. Селиванова Н. М., Лобков В. С., Барабанов В. П., Салихов К. Х., Хаазе В., Галяметдинов Ю. Г. Лиотропные металломезогены на основе неоионогенного 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].
 50. Селиванова Н. М., Галеева А. И., Вандюков А. Е., Галяметдинов Ю. Г. Новый жидкокристаллический комплекс C₁₂DMAO/La(III), обладающий нематической фазой // *Известия РАН. Сер. химическая*. 2010. № 2. С. 459–462. [Selivanova N.M., Galeeva A.I., Vandyukov A.E., Galyametdinov Yu.G. New liquid-crystalline complex C₁₂DMAO/La^{III} with the nematic phase. *Russ. Chem. Bull.*, 2010, **59**(2), 469–472. DOI: 10.1007/s11172-010-0104-5].
 51. Zakharova L., Ibragimova A., Valeeva F., Kudryavtseva L., Kononov A., Zakharov A., Selivanova N., Osipova V., Strelkov M., Galyametdinov Yu. Self-organization and catalytic activity of the poly(ethylene glycol)(10) monododecyl ether/poly(ethyleneimine)/lanthanum nitrate system. *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**(37), 13839–13845. DOI: 10.1021/jp0716536.
 52. Zakharova L., Kudryashova L., Selivanova N., Voronin M., Ibragimova A., Solovieva S., Gubaidullin A., Litvinov A., Nizameev I., Kadirova M., Galyametdinov Yu., Antipin I., Kononov A. Novel membrane mimetic systems based on amphiphilic oxyethylated calix[4]arene: Aggregative and liquid crystalline behavior. *J. Membrane Sci.*, 2010, **364**(1–2), 90–101. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.08.005.
 53. Пат. 2371465. Лиотропная жидкокристаллическая композиция / Галяметдинов Ю. Г., Антипин И. С., Селиванова Н. М., Лобков В. С., Соловьева С. Е., Штырлин Ю. Г., Бадеев Ю. В., Коновалов А. И.; официальная регистрация в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам 27.10.2009, Бюл. № 30 [Galyametdinov Yu.G., Antipin I.S., Selivanova N.M., Lobkov V.S., Solov'eva S.E., Shtyrilin Yu.G.,

- Badeev Yu.V., Konovalov A.I. Liotropnaya zhidkokristallicheskaya kompozitsiya (Lyotropic liquid-crystalline composition). Russian patent № 2371465 (27.10.2009). Right holders: Kazanskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskii universitet (in Russian)].
54. Селиванова Н. М., Галеева А. И., Конов А. Б., Гнездилов О. И., Салихов К. М., Галяметдинов Ю. Г. Фазовая диаграмма жидкокristаллической системы вода – деканол – нитрат лантана – монододециловый эфир декаэтиленгликоля // *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84, № 5. С. 902–907. [Selivanova N.M., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G., Konov A.B., Gnezdilov O.I., Salikhov K.M. Phase diagram of the liquid crystal system of water-decanol-lanthanum nitrate-decaethylene glycol monododecyl ether. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2010, **84**(5), 802–807. DOI: 10.1134/S003602441005016X].
55. Selivanova N.M., Konov A.B., Romanova K.A., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Lyotropic La-containing lamellar liquid crystals: phase behaviour, thermal and structural properties. *Soft Matter.*, 2015, **11**(39), 7809–7816. DOI: 10.1039/C5SM01371B.
56. Селиванова Н. М., Осипова В. В., Галяметдинов Ю. Г. Роль иона лантаноида при мицеллообразовании и самоорганизации лиотропных жидкокristаллических систем // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80, № 4. С. 753–757. [Selivanova N.M., Osipova V.V., Galyametdinov Yu.G. Effect of a lanthanide ion on the micellation and self-organization of lyotropic liquid crystal systems. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2006, **80**(4), 649–653. DOI: 10.1134/S0036024406040303].
57. Селиванова Н. М., Осипова В. В., Стрелков М. В., Манюров И. Р., Галяметдинов Ю. Г. Геометрические характеристики мицеллярных систем – предшественников лантаноидсодержащих лиотропных мезофаз // *Известия РАН. Сер. Химическая*. 2007. № 1. С. 55–59 [Selivanova N.M., Osipova V.V., Strelkov M.V., Manyurov I.R., Galyametdinov Yu.G. Geometric characteristics of micellar systems as precursors of lanthanide-containing lyotropic mesophases. *Russ. Chem. Bull.*, 2007, **56**(1), 56–61. DOI: 10.1007/s11172-007-0010-7].
58. Селиванова Н. М., Гнездилов О. И., Конов А. Б., Галяметдинов Ю. Г., Зуев Ю. Ф. Самодиффузия в лантаноидсодержащей системе на основе неионного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях по данным ЯМР // *Известия РАН. Сер. химическая*. 2008. № 3. С. 495–498. [Selivanova N.M., Galyametdinov Yu.G., Gnezdilov O.I., Konov A.B., Zuev Yu.F. Self-diffusion in the isotropic and mesomorphic states of the lanthanide-containing system based on nonionic surfactant according to the NMR data. *Russ. Chem. Bull.*, 2008, **57**(3), 506–509. DOI: 10.1007/s11172-008-0078-8].
59. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Sukhanov A.A., Gnezdilov O.I., Chachkov D.V., Galyametdinov Yu.G. N,N-dimethyldodecylamine oxide self-organization in the presence of lanthanide ions in aqueous and aqueous-decanol solutions. *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**(17), 5355–5364. DOI: 10.1021/jp400875b.
60. Selivanova N.M., Galeeva A.I., Gubaydullin A.T., Lobkov V.S., Galyametdinov Yu.G. Mesogenic and luminescent properties of lyotropic liquid crystals containing Eu(III) and Tb(III) ions. *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**(2), 735–742. DOI: 10.1021/jp207734b.
61. Selivanova N., Vasilieva K., Galyametdinov Yu. Luminescent complexes of terbium ion for molecular recognition of Ibuprofen. *Luminescence*, 2014, **29**(3), 202–210. DOI: 10.1002/bio.2526.
62. Selivanova N.M., Vandyukov A.E., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Hybrid silica luminescent materials based on lanthanide-containing lyotropic liquid crystal with polarized emission. *Mater. Chem. Phys.*, 2014, **148**(1–2), 110–116. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.07.019.

Поступила в редакцию 01.12.2015 г.
Received 1 December, 2015.