

УДК 54.057, 544.25, 535.37

A. S. Krupin, A. A. Knyazev, Yu. G. Galyametdinov

ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИЕ НЕМАТИЧЕСКИЕ ФАЗЫ С УПРАВЛЯЕМОЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, 420015 Казань, Россия. E-mail: krupin_91@mail.ru

Лантанидомезогены сочетают в себе ориентационное поведение жидкокристаллических мезофаз с люминесцентными свойствами ряда ионов лантаноидов. Наличие нематической фазы у комплексов лантаноидов является весьма перспективным, но редко встречающимся свойством. К настоящему времени, несмотря на значительное количество работ по синтезу лантаноидсодержащих ЖК, сообщается лишь об ограниченном числе успешных попыток получения нематиков. В связи с этим актуальными и практически важными задачами являются создание лантаноидсодержащих ЖК-систем, проявляющих нематический мезоморфизм в широком интервале температур, и исследование их оптических и люминесцентных свойств. В работе описано получение жидкокристаллического аддукта трис(β -дикетоната) европия (III) с 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридином, проявляющего нематический мезоморфизм и обладающего высокоэффективной люминесценцией. Интересной особенностью полученного комплекса является способность при охлаждении стекловаться с сохранением упаковки молекул, заданной в мезофазе. На основе синтезированного комплекса и смеси оксицианобифенилов (5ОЦБ, 7ОЦБ) получены композиции, обладающие широким интервалом существования нематической мезофазы, в том числе и при комнатной температуре. Изучены жидкокристаллические, ориентационные и люминесцентные свойства полученных смесей. Показана возможность получения ориентированных лантаноидсодержащих ЖК-сред с регулируемой поляризацией люминесценции.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, комплексы лантаноидов (III), нематики, поляризованная люминесценция.

DOI: 10.18083/LCAppl.2018.1.15

A. S. Krupin, A. A. Knyazev, Yu. G. Galyametdinov

LANTHANIDE-CONTAINING NEMATIC PHASES WITH CONTROLLED POLARIZED LUMINESCENCE AT ROOM TEMPERATURE

Kazan National Research Technological University,
68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia. E-mail: krupin_91@mail.ru

Lanthanidomesogens combine the orientation behavior of liquid crystalline mesophases with the luminescent properties of lanthanide ions. The presence of a nematic phase in lanthanide complexes is very promising property but it is rare observed. Although a significant number of publications devoted to the synthesis of lanthanide-containing liquid crystals (LCs) is known, only a limited number of successful attempts to obtain nematics is reported about. Thereby, the creation of lanthanide-containing LC systems with nematic mesomorphism in a wide temperature range and study of their optical and luminescent properties become an actual and practically important task. This work describes a preparation of liquid crystalline adduct of europium (III) tris(β -diketonate) with 5,5'-diheptadecyl-2,2'-bipyridine, which demonstrates nematic mesomorphism and has high-efficient luminescence. An interesting characteristic of the obtained complex is the ability to vitrify on cooling with the same packing of molecules as in the mesophase. On the base of the mixture of oxycyanobiphenyls (5OCB, 7OCB) and europium complex, compositions showing nematic mesophase in a wide range of temperature

including room temperature were obtained. Liquid crystalline, orientation and luminescent properties of the compositions were studied. The work shows possibility of obtaining the oriented lanthanide-containing LC media with controlled polarization of luminescence.

Key words: liquid crystals, lanthanide (III) complexes, nematics, polarized luminescence.

Введение

Среди синтезированных в последние годы жидкокристаллических соединений особую роль играют металломезогены на основе ионов лантаноидов. Введение в молекулу жидкого кристалла иона лантаноида позволяет объединить ориентационное поведение мезофаз с высокой магнитной анизотропией и люминесцентными свойствами ряда ионов лантаноидов и подойти к созданию мультифункциональных материалов с необычными электрическими, магнитными, оптическими и люминесцентными свойствами [1, 2]. Использование ЖК-соединений лантаноидов в качестве компонентов оптоэлектронных устройств может позволить решить проблему получения оптических сред с линейно поляризованной люминесценцией. Нематическая фаза является наименее вязкой из всех типов мезофаз, и это является ключевым требованием, определяющим возможность для потенциальных применений [3–5]. Наличие нематической фазы у комплексов лантаноидов является весьма перспективным, но редко встречающимся свойством. К настоящему времени, несмотря на значительное количество работ по лантанидомезогенам, сообщается лишь об ограниченном числе успешных попыток создания нематических сред [6–10]. Следует отметить, что свойства соединений, описанных в работе [6], воспроизвести не удалось, и было опубликовано официальное опровержение этих результатов [11]. В связи с этим актуальными и практически важными задачами являются получение лантаноидсодержащих жидкокристаллических систем, проявляющих нематический мезоморфизм в широком интервале температур, и исследование их оптических и люминесцентных свойств.

Эксперимент

Получение *трис*[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо]-[5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридина]европия [12–15]. К смеси 0,103 г (0,3 ммоль) β-дикетона (1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо), 0,063 г (0,1 ммоль) 5,5'-

дигептадецил-2,2'-бипиридина и 0,017 г (0,3 ммоль) КОН в этиловом спирте при перемешивании медленно прикапывали 0,037 г (0,1 ммоль) спиртового раствора $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Выпавший осадок желтого цвета отфильтровали при перемешивании в горячем виде, промыли спиртом, высушили в вакууме. Выход 0,110 г (61 %). Тпл. Cr 80 Sm 104 N 144 I. Формула: $\text{C}_{113}\text{H}_{175}\text{EuN}_2\text{O}_6$. Найдено, %: C 74,97; H 9,82; N 1,48; Eu 8,50. Вычислено, %: C 75,00; H 9,75; N 1,55; Eu 8,40.

Элементный CHN-микроанализ проведен на анализаторе *CE Instruments EA-1110*, анализ содержания европия выполнен на рентгенофлуоресцентном спектрометре *Bruker S8 TIGER*. Идентификация жидкокристаллических свойств была проведена методом поляризационной оптической микроскопии на поляризационном микроскопе *Olympus-BX51*, оснащенном высокоточной нагревательной системой *Linkam*. Термограммы ДСК были получены на приборе *NETZSCH DSC 204F1 Phoenix 240-12-0078-L* на скоростях 10 °С/мин. Спектры люминесценции были сняты на спектрофлуориметре *Cary Eclipse Varian* в пленках толщиной 20 мкм, находящихся между кварцевыми стеклами. Приготовление нематических ЖК-смесей осуществлялось путем смешения компонентов в *толуоле* с последующим его выпариванием в вакууме. В качестве органических жидких кристаллов использовались коммерчески доступные нематики: 4-циано-4'-пентилоксибифенил (5ОЦБ) и 4-циано-4'-гептилоксибифенил (7ОЦБ). Для получения планарно ориентированных образцов использовали полимерный ориентант – *нейлон марки N6*.

Результаты и их обсуждение

С целью получения высокоэффективных люминесцентных материалов на основе лантаноидсодержащих жидких кристаллов был синтезирован аддукт *трис*(β-дикетонанта) европия (III) с 5,5'-дигептадецил-2,2'-бипиридином (рис. 1). Состав и строение комплекса подтверждены данными элементного, рентгенофлуоресцентного анализов и спектрами люминесценции.

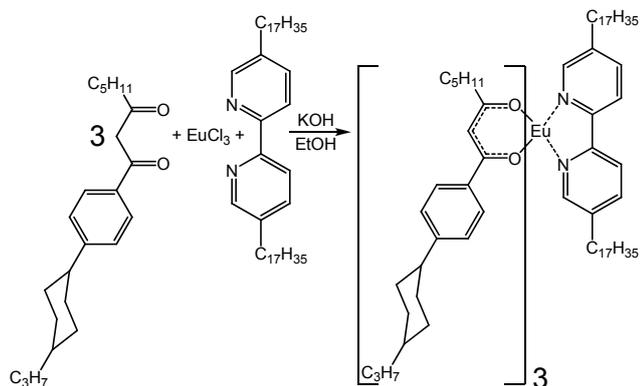


Рис. 1. Схема получения комплекса европия (III)
Fig. 1. Synthetic scheme of the europium (III) complex

Определение термодинамических параметров фазовых переходов комплекса европия (III) проводилось по данным поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) (по наблюдаемым текстурам устанавливали типы мезофаз и температур фазовых переходов) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (изменение энтальпии и температур фазовых переходов).

По данным поляризационной оптической микроскопии было обнаружено, что синтезированный комплекс европия (III) проявляет смектический А и нематический полиморфизм (рис. 2, а, с). На микрофотографиях наблюдается характерная для смектика А веерная текстура (рис. 2, а) и шпирен-текстура нематика (рис. 2, с).

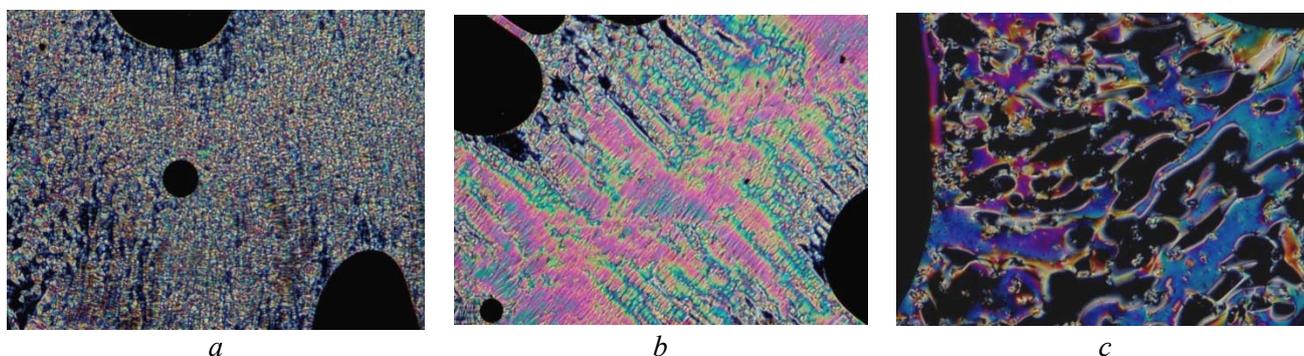


Рис. 2. Микрофотографии мезофаз комплекса Eu (III) при 500 кратном увеличении: а – смектическая А фаза при 80 °С, б – переходная область при 104 °С, с – нематическая фаза при 120 °С

Fig. 2. Optical textures of mesophases of the Eu (III) complex taken at 500x magnification: а – smectic A phase at 80 °С, б – the transition from SmA to N phase at 104 °С, с – nematic phase at 120 °С

Синтезированный аддукт европия (III) при комнатной температуре находится в аморфном состоянии, поэтому методом поляризованной оптической микроскопии не удалось точно установить переход в смектическую А-мезофазу. Температуры фазовых переходов удалось определить только для переходов смектик А – нематик и нематик – изотропное состояние. С целью подтверждения температур фазовых переходов были также проведены исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии, термограмма представлена на рис. 3. На диаграмме ДСК отчетливо виден пик, соответствующий переходу из аморфного в ЖК-состояние, не идентифицируемый методом ПОМ. Значения температур и энтальпий фазовых переходов, определенных по данным методов ПОМ и ДСК, представлены в таблице.

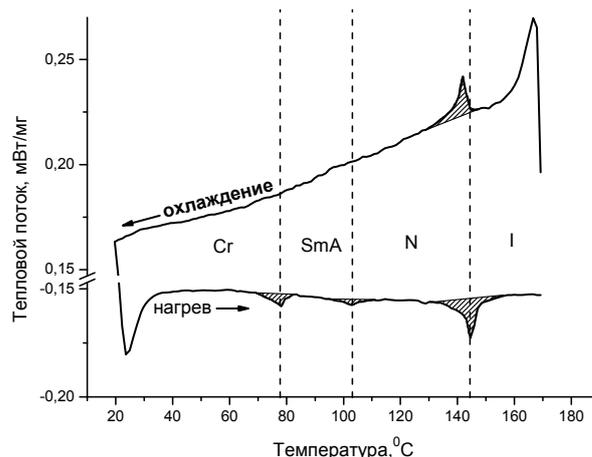


Рис. 3. Термограмма ДСК комплекса Eu (III) при нагреве 10 °С/мин и охлаждении

Fig. 3. DSC curve of the Eu (III) complex at heating and cooling (rate 10 °С/min)

Таблица. Термодинамические характеристики фазовых переходов

Table. Thermodynamic characteristics of phase transitions

Фазовый переход	Температура ПОМ (°C)	Температура ДСК (°C)	ΔH , (кДж/моль)	ΔS , (Дж/(моль К))	ΔT , (°C)
Cr \rightarrow SmA	—*	78	1,231	15,78	64
SmA \rightarrow N	104	103	0,184	1,78	
N \rightarrow I	144	144	1,829	12,70	

*невозможно визуально зафиксировать фазовый переход ввиду аморфности исходного образца

Значение температуры просветления и ширины мезофазы синтезированного соединения (табл.) сопоставимы с таковыми для большинства известных комплексов лантаноидов на основе производных β -дикетонов [16–18] и оснований Шиффа [19, 20]. Новым является появление энантиотропной нематической фазы. Полученный комплекс при охлаждении стеклуется с сохранением упаковки молекул, заданной в мезофазе. Это подтверждается сохранением текстуры смектической А-мезофазы, наблюдаемой методом ПОМ, при переходе в аморфное состояние и отсутствием пика кристаллизации комплекса на термограмме ДСК. В связи с этим появляется возможность сохранять и исследовать при комнатной температуре ориентированный в мезофазе образец [21–23].

Координационные соединения европия (III) зарекомендовали себя в качестве перспективных материалов для красных излучателей, поскольку они генерируют монохроматический свет с длиной волны 613 нм [24]. Поэтому на основе синтезированного комплекса европия (III) были изготовлены пленки и изучены их люминесцентные свойства. Спектр возбуждения комплекса при $\lambda_{em} = 613$ нм (рис. 4) представляет собой широкую полосу между 200 и 450 нм, которая отвечает за π - π^* -переходы координированных лигандов. Максимуму интенсивности излучения комплекса на длине волны 613 нм соответствует длина волны возбуждения 400 нм.

Спектр излучения пленок комплекса Eu (III) при комнатной температуре, полученный при возбуждении на длине волны 400 нм (рис. 4), показывает характеристические полосы переходов иона европия в диапазоне 420–750 нм, что согласуется с литературными данными [25].

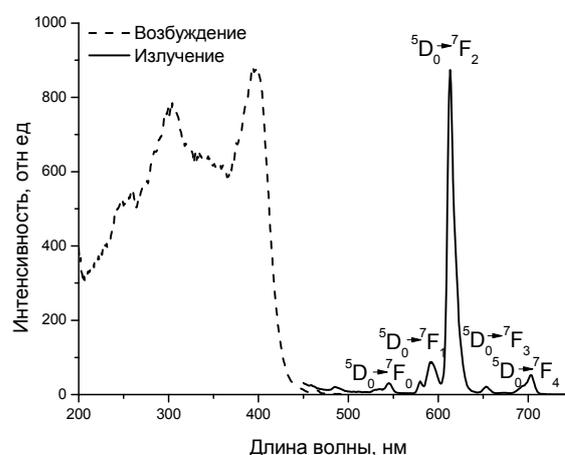


Рис. 4. Спектры возбуждения и излучения пленки комплекса европия (III) при $\lambda_{em} = 613$ нм

Fig. 4. The luminescent and excitation spectra of the Eu (III) complex at $\lambda_{em} = 613$ nm

Хорошо разрешенные наблюдаемые пики обусловлены переходами с 5D_0 уровня возбужденного состояния в 7F_J подуровни основного мультиплета. Максимальные интенсивности пиков при 580, 593, 613, 653 и 702 нм отвечают переходам с $J = 0, 1, 2, 3$ и 4 , соответственно. Полосы на 580 и 653 нм очень слабы, так как соответствующие им переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,3}$ запрещены правилами отбора вынужденных дипольных переходов. Интенсивность полосы излучения при 593 нм, соответствующая магнитному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, относительно небольшая и в нашем случае не зависит от координационного окружения. Переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ на 613 нм, напротив, является переходом с повышенной чувствительностью к окружению иона европия (III) (электрический диполь).

Он также отвечает за красный цвет свечения комплекса вследствие его наибольшей интенсивности по сравнению с другими переходами. Исходя из этого, соотношение интенсивности электрического дипольного перехода к магнитному дипольному переходу ($I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$) может быть использовано в качестве оценочного индикатора эффективности переноса энергии с координационного окружения на ион Eu (III). Это соотношение для данного комплекса европия (III) составляет 10, что указывает на эффективный перенос энергии с лигандов на центральный ион Eu (III) [26]. Об этом также свидетельствует отсутствие в спектре излучения комплекса фосфоресценции лигандов.

Лантанидомезогены сочетают в себе ориентационное поведение жидкокристаллических мезофаз с люминесцентными свойствами ряда ионов лантаноидов. В связи с этим была изучена

возможность получения сред с линейно поляризованной ориентацией на основе синтезированного аддукта европия (III). Ориентированные образцы были получены с помощью подложек (с определенным рельефом поверхности), спонтанно формирующих планарную гомогенную ориентацию жидкого кристалла. Рельеф поверхности был получен по методу Шатлена путем натирания подложки, покрытой слоем полимера [27, 28].

При исследовании ориентированного и неориентированного образца методом ПОМ преимущественной ориентации молекул ЖК не наблюдалось. С целью изучения анизотропии люминесценции комплекса европия (III) были исследованы люминесцентные свойства пленок при горизонтальной ориентации директора ЖК у упорядоченного образца. На рис. 5 представлены спектры поляризованной люминесценции ЖК-комплекса Eu (III).

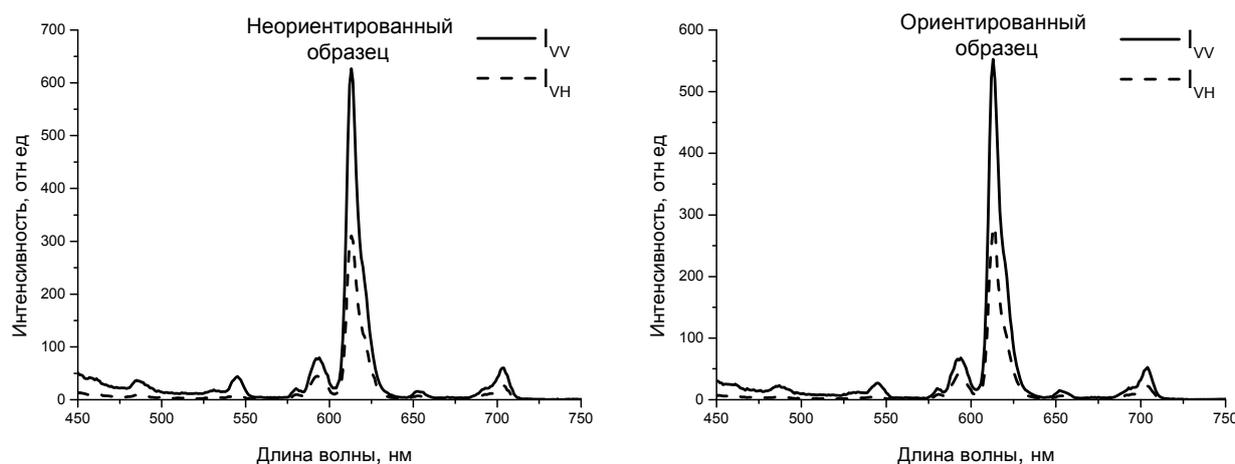


Рис. 5. Спектры поляризованной люминесценции комплекса Eu (III):

I_{vv} – интенсивность люминесценции при вертикальном положении поляризаторов на входном и выходном пучке света, I_{vh} – интенсивность люминесценции при вертикальном положении поляризатора на входном пучке света и горизонтальном на выходном

Fig. 5. Polarized luminescence spectra of the Eu (III) complex:

I_{vv} – the luminescence intensity at the vertical position of polarizers at the input and output of a light beam,
 I_{vh} – the luminescence intensity at the vertical position of polarizers at the input of a light beam and at the horizontal position at the output of a light beam

Различие интенсивностей при различных положениях поляризаторов на входном и выходном пучке света (рис. 5) свидетельствует о наличии анизотропного распределения излучательных центров, т. е. возбуждающий свет

поглощается преимущественно молекулами, имеющими определенную ориентацию относительно возбуждающего светового вектора [29, 30]. На основании значений интенсивностей пиков люминесценции при различных положениях

поляризаторов вычисляется анизотропия поляризованной люминесценции, которая лежит в известных пределах $-0,2 \leq r \leq 0,4$ [31, 32]. Анизотропия имеет наименьшее значение, когда вектор излучающего диполя составляет угол с поглощающим диполем, близкий к прямому, как в нашем случае.

Нами была вычислена анизотропия поляризованной люминесценции комплекса европия (III) по данным спектра, представленного на рис. 5. Используя полученные значения интенсивности пика люминесценции на длине волны 613 нм, были получены значения анизотропии, равные 0,060 для неориентированного образца и 0,057 для ориентированного. Близкие положительные значения анизотропии люминесценции, скорее всего, свидетельствуют о слабой ориентации молекул лантанидомезогена. Поэтому было

решено ввести комплекс европия в эвтектическую смесь нематических ЖК, хорошо ориентирующихся подобными подложками. Для получения эвтектической смеси при комнатной температуре были выбраны коммерчески доступные стандартные жидкие кристаллы – 5-оксицианобифенил (5ОЦБ) и 7-оксицианобифенил (7ОЦБ), являющиеся членами гомологического ряда одного класса соединений, хорошо смешивающиеся друг с другом и имеющие геометрическое сродство к синтезированному комплексу европия (III). Для этого была построена диаграмма состояния бинарной смеси *оксицианобифенилов* (5ОЦБ, 7ОЦБ) (рис. 6), на основании которой была определена точка эвтектики, соответствующая соотношению компонентов 5ОЦБ : 7ОЦБ = 0,55 : 0,45 и температуре 19 °С.

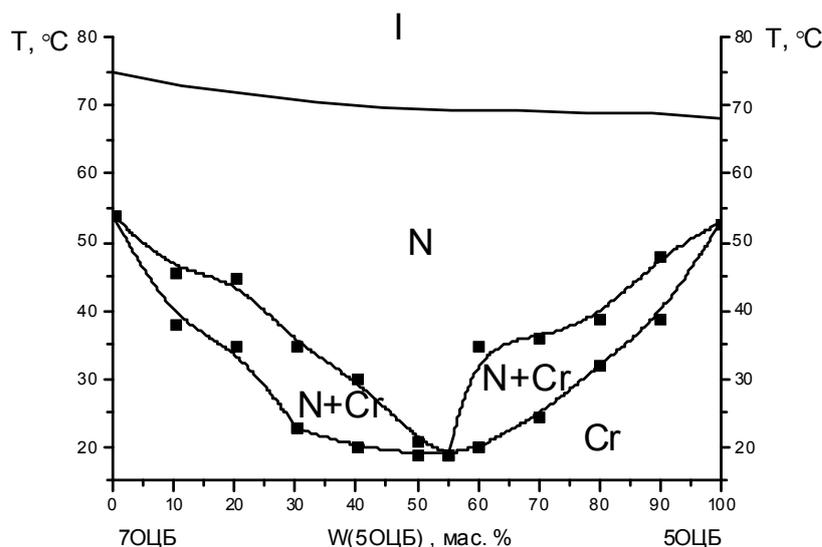


Рис. 6. Фазовая диаграмма состояния бинарной системы стандартных оксицианобифенилов 5ОЦБ и 7ОЦБ

Fig. 6. Phase diagram of the oxycyanobiphenyl binary system 5OCB – 7OCB

Используя найденные концентрации, были получены и исследованы методом ПОМ ориентированные и неориентированные образцы смеси, содержащей 95 % эвтектической смеси оксицианобифенилов и 5 % комплекса европия (III) (рис. 7). Как следует из фотографий,

ориентированная ЖК-смесь имеет выделенное направление вдоль бороздок ориентанта.

На рисунке 8 представлены спектры поляризованной люминесценции образцов ЖК-смеси при горизонтальной ориентации директора ЖК у упорядоченного образца.

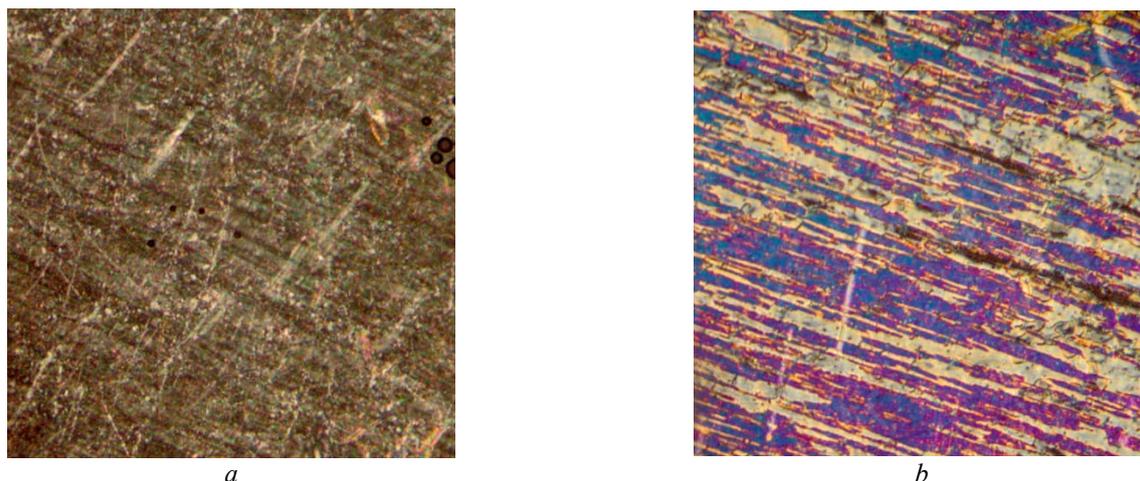


Рис. 7. Фотография текстуры неориентированной (а) и ориентированной (б) ЖК-смеси между кварцевыми стеклами при 25 °С × 100

Fig. 7. Textures of the aligned (a) and unaligned (b) LC mixture placed between quartz slides at 25 °С (magnification 100×)

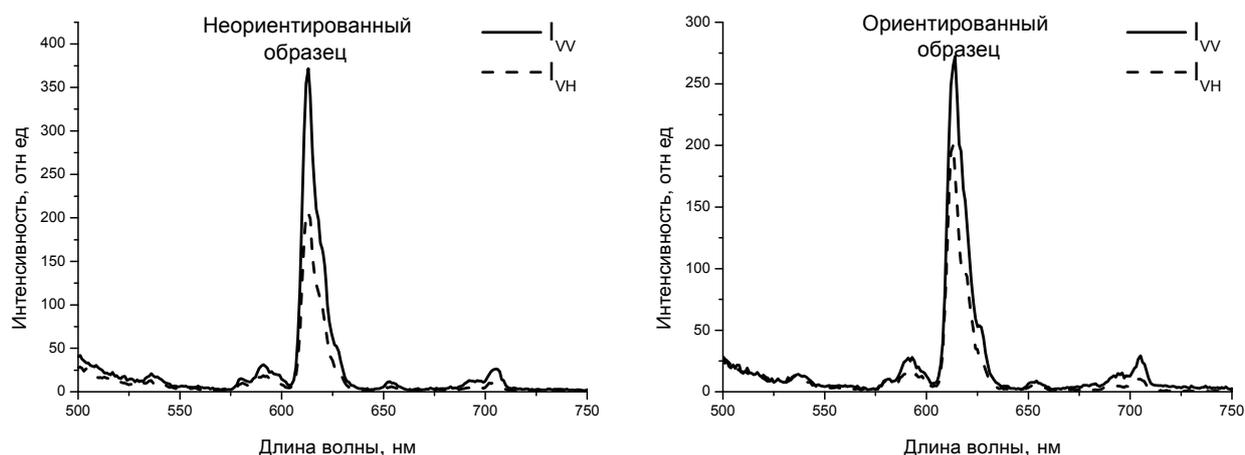


Рис. 8. Спектры поляризованной люминесценции смеси, содержащей 95 % эвтектической смеси оксицианобифенилов и 5 % комплекса европия: I_{vv} – интенсивность люминесценции при вертикальном положении поляризаторов на входном и выходном пучке света, I_{vh} – интенсивность люминесценции при вертикальном положении поляризатора на входном пучке света и горизонтальном на выходном

Fig. 8. Polarized luminescence spectra of the mixture containing 95 % of the eutectic composition and 5 % of the Eu (III) complex:

I_{vv} – the luminescence intensity at the vertical position of polarizers at the input and output of a light beam,
 I_{vh} – the luminescence intensity at the vertical position of polarizers on the input of a light beam and the horizontal position at the output of a light beam

Подставляя в зависимости [31, 32] полученные значения интенсивностей пика люминесценции на длине волны 613 нм получили анизотропию поляризованной люминесценции смеси, равную 0,027 для неориентированного образца и $-0,001$ для ориентированного. Полученные значения меньше, чем для

индивидуального комплекса, из чего можно сделать вывод, что комплекс, помещенный в смесь органических ЖК, ориентируется значительно лучше, но не полностью. Причиной этого, возможно, является не параллельность направления длинной оси молекулы комплекса европия (III) и диполя его излучения.

Выводы

Получен комплекс Eu (III), обладающий энантиотропной нематической фазой. На основе синтезированного аддукта и его смесей с оксидцианобифенилами были получены и исследованы новые ЖК-системы, проявляющие нематический мезоморфизм в широком интервале температур. Показана возможность получения ориентированных лантаноидсодержащих ЖК-сред с регулируемой поляризацией люминесценции. Такие материалы являются перспективными для использования в качестве компонентов оптических и оптоэлектронных устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, госзадание № 4.5557.2017/БЧ.

Список литературы / References

1. Галяметдинов Ю. Г., Иванова Г. И., Овчинников И. В. Жидкокристаллические комплексы некоторых переходных металлов с β -аминовинилкетонами // *Журн. общ. хим.* 1991. Т. 61, № 1. С. 234–237. [Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I., Ovchinnikov I.V. Liquid-crystalline complexes of some transition metals with β -aminovinylketone. *Russian Journal of General Chemistry*, 1991, **61** (1), 234–237 (in Russ.)].
2. Bruce D.W., Dunmur D.A., Maitlis P.M., Manterfield M.M., Orr R. High-birefringence materials using metal-containing liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 1991, **1** (2), 255–258. DOI: 10.1039/JM9910100255.
3. Chang H.C., Shiozaki T., Kamata A., Kishida K., Ohmori T., Kiriya D., Yamauchi T., Furukawa H., Kitagawa S.A. A redox-active columnar metallomesogen and its cyclic voltammetric responses. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17** (39), 4136–4138. DOI: 10.1039/B709103F.
4. Cavero E., Uriel S., Romero P., Serrano J.L., Giménez R. Tetrahedral zinc complexes with liquid crystalline and luminescent properties: interplay between nonconventional molecular shapes and supramolecular mesomorphic order. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129** (37), 11608–11618. DOI: 10.1021/ja073639c.
5. Wróbel D., Goc J., Ion R.M. Photovoltaic and spectral properties of tetraphenylporphyrin and metallo-tetraphenylporphyrin dyes. *Journal of molecular structure*, 1998, **450** (1–3), 239–246. DOI: 10.1016/S0022-2860(98)00434-7.
6. Kumar P.A., Pisipati V.G. Synthesis and characterization of novel metallomesogens: La (III), Pr (III) and Nd (III) complexes of N-(2-hydroxy-4-*n*-alkoxybenzaldehydeimino)-2-benzamidoethanamide. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 2000, **30** (6), 1099–1112. DOI: 10.1080/00945710009351822.
7. 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 lamello-columnar mesophases. *Chemistry of materials*, 2005, **17** (26), 6589–6598. DOI: 10.1021/cm0513177.
8. Goossens K., Bruce D.W., Van Deun R., Binnemans K., Cardinaels T. Nematogenic tetracatenar lanthanide-mesogens. *Dalton Transactions*, 2012, **41** (43), 13271–13273. DOI: 10.1039/C2DT31870A.
9. Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhaharov V.I., Cardinaels T., Driesen K., Gorller-Walrand Ch., Binnemans K. Polarized luminescence from aligned samples of nematogenic lanthanide complexes. *Advanced materials*, 2008, **20** (2), 252–257. DOI: 10.1002/adma.200701714.
10. Dzhaharov 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. *Liquid Crystals*, 2010, **37** (3), 285–291. DOI: 10.1080/02678290903506040.
11. 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. *Journal of materials chemistry*, 2003, **13** (7), 1639–1645. DOI: 10.1039/B303941M.
12. 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. *Inorganic chemistry*, 2015, **54** (18), 8987–8993. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01617.
13. Джабаров В. И., Князев А. А., Николаев В. Ф., Галяметдинов Ю. Г. Анизотропия магнитной восприимчивости жидкокристаллических комплексов лантаноидов // *Журн. физ. хим.* 2011. Т. 85, № 8. С. 1568–1572. [Dzhaharov V.I., Knyazev A.A., Nikolaev V.F., Galyametdinov Yu.G. Anisotropy of the magnetic susceptibility of mesogeneous lanthanide complexes. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, **85** (8), 1450–1453. DOI: 10.1134/S0036024411080085].
14. Князев А. А., Карякин М. Е., Крупин А. С., Галяметдинов Ю. Г. Синтез и люминесцентные свойства гибридных систем на основе жидкокрист-

- таллических комплексов тербия (III) и европия (III) // *Журн. общ. хим.* 2015. Т. 85, №. 12. С. 2077–2084. [Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Galyametdinov Yu.G. Synthesis and luminescence properties of hybrid systems based on liquid crystal terbium (III) and europium (III) complexes. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, **85** (12), 2806–2812. DOI: 10.1134/S1070363215120245].
15. 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-diketonate lanthanide adducts with 5,5'-di(heptadecyl)-2,2'-bipyridine. *Liquid Crystals*, 2013, **40** (7), 857–863. DOI: 10.1080/02678292.2013.795626.
 16. Goossens K., Nockemann P., Driesen K., Goderis B., Görrler-Walrand C., Van Hecke K., Van Meervelt L., Pouzet E., Binnemans K., Cardinaels T. Imidazolium ionic liquid crystals with pendant mesogenic groups. *Chemistry of materials*, 2007, **20** (1), 157–168. DOI: 10.1021/cm702321c.
 17. Galyametdinov Y.G., Malykhina L.V., Haase W., Driesen K., Binnemans K. Luminescent lanthanide complexes with liquid crystalline properties. *Liquid crystals*, 2002, **29** (12), 1581–1584. DOI: 10.1080/0267829021000034826.
 18. Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G., Goderis B., Driesen K., Goossens K., Gorller-Walrand C., Binnemans K., Cardinaels T. Liquid-Crystalline Ternary Rare-Earth Complexes. *European journal of inorganic chemistry*, 2008, **2008** (5), 756–761. DOI: 10.1002/ejic.200700856.
 19. Deun R.V., Binnemans K. Mesomorphism of lanthanide-containing Schiff's base complexes with dodecyl sulphate counterions. *Liquid Crystals*, 2001, **28** (4), 621–627. DOI: 10.1080/02678290010025873.
 20. Binnemans K., Galyametdinov Y.G., Van Deun R., Bruce D.W., Collinson S.R., Polishchuk A.P., Bikchantaev I., Haase W., Prosvirin A.V., Tinchurina L., Litvinov I., Gubajdullin A., Rakhmatullin A., Uytterhoeven K., Van Meervelt L. Rare-earth-containing magnetic liquid crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122** (18), 4335–4344. DOI: 10.1021/ja993351q.
 21. Knyazev A.A., Krupin A.S., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Yu.G. Controlled polarized luminescence of smectic lanthanide complexes. *Dyes and Pigments*, 2018, **148**, 492–500. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.08.018.
 22. Knyazev A.A., Krupin A.S., Haase W., Galyametdinov Yu.G. Polarized luminescence of aligned films based on nematic blends of PFO and lanthanidomesogen. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (4), 22–26. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.22.
 23. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A., Heinrich B., Donnio B., Galyametdinov Yu.G. Influence of lewis bases on mesogenic and luminescent properties of homogeneous films of europium (III) tris(β -diketonate) adducts. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, **2017** (3), 639–645. DOI: 10.1002/ejic.201601286.
 24. Гайдук М. И., Золин В. Ф., Гайгерова Л. С. Спектры люминесценции европия. М. : Наука, 1974. 104 с. [Gaiduk M.I., Zolin V.F., Gayguerova L.S. Europium luminescence spectra. Moscow : Nauka, 1974, 104 p. (in Russ.)].
 25. Moore E.G., Samuela A.P.S., Raymond K.N. From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. *Accounts of chemical research*, 2009, **42** (4), 542–552. DOI: 10.1021/ar800211j.
 26. Graffion J., Cattoën X., Man M.W.C., Fernades V.R., André P.S., Ferreira R.A., Carlos L.D. Modulating the photoluminescence of bridged silsesquioxanes incorporating Eu³⁺-complexed *n,n'*-Diureido-2,2'-bipyridine isomers: application for luminescent solar concentrators. *Chemistry of Materials*, 2011, **23** (21), 4773–4782. DOI: 10.1021/cm2019026.
 27. Chatelain P. Orientation of liquid crystal. *Bull. Soc. Franc. Miner.*, 1943, **66**, 105–130. DOI: 10/BSFMAU.
 28. Chatelain P. On the orientation of liquid crystals by rubbed surfaces: experimental study. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1941, **213**, 875–876.
 29. Martin C.E., Thompson Jr G.A. Use of fluorescence polarization to monitor intracellular membrane changes during temperature acclimation. Correlation with lipid compositional and ultrastructural changes. *Biochemistry*, 1978, **17** (17), 3581–3586. DOI: 10.1021/bi00610a025.
 30. Jameson D.M., Ross J.A. Fluorescence polarization/anisotropy in diagnostics and imaging. *Chemical reviews*, 2010, **110** (5), 2685–2708. DOI: 10.1021/cr900267p.
 31. Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy: 3rd ed. New York : Springer US, 2006, 954 p. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4.
 32. Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция // *Успехи физ. наук.* 1948. Т. 36, №. 12. С. 417–455. [Feofilov P.P. Polarized luminescence. *Soviet Physics Uspekhi*, 1948, **36** (12), 417–455. DOI: 10.3367/UFNr.0036.194812a.0417].

Поступила в редакцию 11.10.2017 г.
Received 11 October 2017