

УДК 544.25

О. Н. Кадкин, Н. Е. Домрачева, И. В. Овчинников

МЕТАЛЛОМЕЗОГЕНЫ: РЕТРОСПЕКТИВНЫЙ И ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ВЗГЛЯД

Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского, КазНЦ РАН,
ул. Сибирский тракт, 10/7, 420029 Казань, Россия. E-mail: oleg.kadkin@bk.ru

Показана история возникновения области металлосодержащих жидких кристаллов со времени первых наблюдений их необычного поведения до наших дней. Перечислены работы, сыгравшие ключевую роль для формирования основных направлений области металломезогенов на первоначальном этапе систематических исследований. Отмечены наиболее интересные работы с точки зрения появления новых физико-химических свойств, специфически связанных с присутствием атомов металла в молекуле жидкого кристалла, а также выделены наиболее перспективные направления исследований в области металломезогенов на современном этапе развития науки.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, металломезогены, мезофазы, мезоморфизм, переходные металлы.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.4.21

O. N. Kadkin, N. E. Domracheva, I. V. Ovchinnikov

METALLOMESOGENS: RETROSPECTIVES AND PERSPECTIVES

Zavoisky Kazan Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences,
10/7 Sibirskii trakt St., Kazan, 420029, Russia
E-mail: oleg.kadkin@bk.ru

The present review enlightens the evolution history of the area of metal-containing liquid crystals starting from the first observation of their unusual behavior until today. The research efforts related to the initial period of systematic studies of metal-containing liquid crystals, which played a key role in the development of main research directions in the area of metallomesogens, are discussed. The most interesting results from the standpoint of new physicochemical properties connected with the presence of metal atoms in a liquid crystal molecule are highlighted, and the most promising directions of studies in the area of metallomesogens, related to the modern period of development of science and technologies, are listed.

Key words: liquid crystals, metallomesogens, mesophases, mesomorphism, transition metals.

Введение

Целью данного обзора является перечисление работ, оказавших, с точки зрения авторов, определяющее влияние на основные пути развития области металлосодержащих жидких кристаллов (ЖК) за более чем 100-летнюю историю с момента появления этих материалов в поле зрения науки, а также отображение взгляда авторов на дальнейшие перспективы развития этой области исследований. При анализе литературных данных брались во внимание, прежде всего, значение исследований в историческом ракурсе, их фундаментальный вклад в развитие области, а также степень значимости для привлечения интереса широкого круга исследователей. При отборе работ, вошедших в данный обзор, авторы старались по возможности придерживаться совмещения всех трех вышеуказанных критериев. Основное внимание при этом уделялось появлению новых физических свойств, специфически связанных с присутствием атомов или ионов металла в жидкокристаллическом материале. Большинство работ в области металломезогенов связано с синтезом новых металлосодержащих соединений и исследованием влияния особенностей их химической структуры на жидкокристаллические свойства, и, несмотря на их огромное значение для накопления фактического материала и дальнейшего развития отдельных направлений исследования, они не рассматриваются в данной обзорной статье. За рамками настоящего обзора остается также много великолепных работ, направленных на более углубленное изучение раньше обнаруженных новых физико-химических свойств. Исключение составляют работы, в которых получены соединения с новыми типами металлов или с их необычным структурным сочетанием, либо в которых новые химические структуры приводили к ранее не наблюдавшемуся сочетанию физических свойств и типов мезофаз. Мы также старались уделить внимание работам, которые сыграли роль в зарождении ключевых направлений развития области металлосодержащих ЖК.

К вопросу о классификации металломезогенов

Металлосодержащие ЖК проявляют все те же разнообразные типы мезофаз, которые обнаруживаются в обычных органических жидких кри-

сталлах. С точки зрения химической структуры и фазовой организации, металломезогены могут быть подразделены на несколько обширных классов, а именно: 1) мезогенные ионные соединения или соли; 2) неорганические комплексы с органическими лигандами; 3) металло-органические соединения; 4) смешанные металло-органические-неорганические комплексы; 4) полимерные металломезогены; 5) супрамолекулярные металломезогены; 6) лиотропные металломезогены; 7) неорганические или коллоидные жидкие кристаллы; 8) жидкокристаллические металлодендримеры. Необходимо отметить, что данное разделение достаточно условно, поскольку некоторые из этих соединений могут одновременно содержать признаки нескольких перечисленных классов. Также практикуется разделение металломезогенов по группам металлов, а для комплексных соединений — по типу применяемых лигандов.

Другой подход связан с классификацией жидкокристаллических комплексных соединений на основе электронной конфигурации входящих в них переходных металлов, оказывающей непосредственное влияние на координационное число, стереометрию координационного узла, физические свойства и геометрические параметры ЖК-комплексов. В соответствии с этим различают комплексы металлов с d^1 -, d^5 -, d^6 -, d^7 -, d^8 -, d^9 - и d^{10} -конфигурацией, а также комплексы f-элементов (лантаниды и актиниды). При этом геометрия молекул металломезогенов гораздо богаче и разнообразнее по сравнению с обычными органическими жидкими кристаллами. В зависимости от координационного числа металлов и взаимного расположения лигандов здесь возможны самые разнообразные стереометрические формы. Простейший случай — это линейная конфигурация, затем идут плоско-квадратная, тетраэдрическая, пирамидальная, октаэдрическая и т. д. По мере увеличения координационного числа металлов геометрия молекул усложняется, что не всегда способствует получению анизотропной формы, необходимой для проявления ЖК-состояний. Но даже в случае самых сложных конфигураций специальная модификация лигандного окружения позволяет добиться проявления жидкокристаллических свойств. Целенаправленное получение металлосодержащих жидкокристаллических структур, или молекулярный дизайн

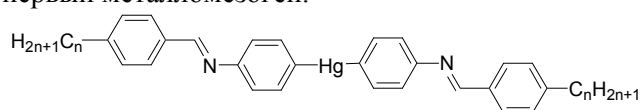
металломезогенов, является весьма непростой задачей и зачастую требует от специалистов в области химии ЖК применения оригинального подхода и представлений о стереохимии координационных соединений. К настоящему моменту получены и исследованы жидкие кристаллы, которые содержат в своем составе практически все металлы периодической системы, вплоть до урана [1].

В литературе содержится большое количество обзорных статей [2–7], многочисленные главы к книгам [8–13], а также монография Хосе-Луиса Серрано [14], практически полностью охватывающих исследования в области металлосодержащих ЖК вплоть до 2000-х годов. Кроме того, вышло много обзоров по отдельным направлениям в области металломезогенов, например лантанидомезогенов [15–17], золото-содержащих жидких кристаллов [18, 19], ферроценомезогенов [20–22], ионных металломезогенов [23, 24], полимерных металломезогенов [25, 26], лиотропных металломезогенов [27], неорганических или металлоколлоидных жидких кристаллов [28–30] и жидкокристаллических металлодендримеров [31]. Куном Биннемансом представлена специальная глава к книге о молекулярных материалах, посвященная физическим свойствам металломезогенов [32]. Большинство обзорных работ указывают на следующие свойства металлосодержащих ЖК, благодаря которым поддерживается интерес исследователей к этой области. Это, как уже отмечалось выше, необычные геометрические формы молекул, которые зачастую недоступны в обычных органических жидких кристаллах. Кроме того, благодаря присутствию атомов металла, в металломезогенах возникают такие явления как высокая поляризуемость, цветность, редокс-активные свойства, нелинейно-оптические свойства, термо- и фотохромизм, электропроводность, сегнетоэлектричество, парамагнетизм, люминесценция, металлкоординированная супрамолекулярная ассоциация, каталитические свойства, спин-кроссоверные переходы, магнитный обмен, радиоактивность, гамма-резонанс, ЯМР на ядрах металлов и т. д. Этот список можно продолжить и дальше, особенно учитывая появление дополнительных свойств, связанных с комбинацией специфических физических свойств металлов и жидкокристаллической организации вещества. Несомненно, все вышеперечисленные

свойства указывают на немалый научно-практический потенциал, заложенный в этом интересном классе жидкокристаллических соединений.

К истории возникновения и развития области металломезогенов

Насколько нам известно, первые термотропные жидкокристаллические соединения, молекулы которых в своем составе содержали металлы и которые были охарактеризованы именно как ЖК, получены и исследованы в 1910 г. немецким ученым Даниэлем Форлендером (1867–1941) [33]. Это были карбоксилатные соли щелочных металлов, которые показывали мезофазы смектического *A* типа. Позже, в начале 1920-х, тот же Форлендер синтезировал и исследовал первый жидкокристаллический металлоорганический комплекс ртути нижеприведенной структуры, проявляющий смектические мезофазы [34], который во многих обзорных статьях указан как первый металломезоген.



Тем не менее первым научно запротоколованным случаем наблюдения термотропной жидкокристаллической фазы в металлосодержащих соединениях, по-видимому, следует считать описание в 1855 г. немецким ученым Вильгельмом Хайнцем (1817–1880) плавления соли магния и миристиновой кислоты (предельная карбоновая кислота $C_{14}H_{28}O_2$), которая при плавлении переходила при $52\text{ }^\circ\text{C}$ сначала в мутную жидкость, затем при $58\text{ }^\circ\text{C}$ в опалесцирующую жидкость и только при $62,5\text{ }^\circ\text{C}$ в прозрачную жидкость [35]. Но в то время еще не было представления о жидких кристаллах как особом состоянии вещества. Можно утверждать, что это и был первый случай описания поведения жидкокристаллического материала. В этой связи также следует упомянуть, что в 1861 г. Юлиусом Планером (1827–1881) описывалось возникновение переливающихся ярких цветов от фиолетового до зелено-голубых оттенков в некотором температурном интервале при кристаллизации эфиров холестерина из расплава [36]. Тем не менее приоритет открытия жидкокристаллического состояния в научном сообществе признается

за Фридрихом Рейнитцером (1857–1927), который только спустя более 30 лет после Хайнца, в 1888 г. описал наблюдаемые термотропные фазы эфиров холестерилбензоата как особое состояние вещества, названное жидкокристаллическим [37].

Если смотреть в контексте металлсодержащих ЖК, Георг Квинке (1834–1924) также наблюдал в 1894 г. первые лиотропные металло-мезогены в водных смесях *олеата натрия* и *калия* [38]. Однако, будучи оппонентом Отто Лемана (1855–1922), который первый предложил Рейнитцеру термин «жидкие кристаллы» для его холестериновых эфиров [39], Квинке настаивал, что наблюдаемые им в поляризационном микроскопе миелиновые и другие необычные структуры являются не гомогенной фазой, а особым видом коллоидных растворов, т.е. гетерогенными образованиями, впрочем, как и наблюдаемые жидкокристаллические оптические текстуры в расплавах *холестерилбензоата* и *азоксианизола*. Несмотря на возникшие разногласия, термин «жидкие кристаллы» все же устоялся к началу 1930-х гг. после многочисленных работ Форлендера и его учеников, синтезировавших большинство известных к тому времени жидких кристаллов, опираясь на целенаправленное создание линейных молекул стержнеобразной формы.

Также определенный интерес представляет разновидность лиотропных жидких кристаллов, получивших название неорганических жидких кристаллов [40–42]. В последние годы это направление исследований испытывает настоящий ренессанс в связи с развитием нанотехнологий. Именно тактозоли, или тактоиды *пятиокиси ванадия*, описанные Гансом Цохером в 1925 г., можно считать первым случаем описания необычного поведения наноструктурированных агрегатов.

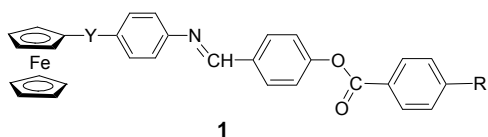
В дальнейший период жидкие кристаллы долгое время оставались в поле зрения только узкого круга исследователей. Только в начале 1960-х гг. работы Джорджа Грея (1923–2013) привели к возрождению исследований в области жидких кристаллов из-за открывающихся перспектив в их практическом применении [43]. В области металлomezогенов в это же время опубликованы фундаментальные работы Антуана Скулиос и др., касающиеся исследования карбоксилатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также

кадмия. В них была выдвинута концепция об амфифильной сегрегации концевых алкильных цепей в растворах мыл [44] и их отдельном ступенчатом плавлении при нагревании и переходе в термотропные мезофазы [45, 46].

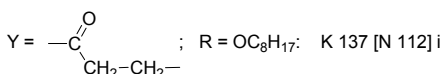
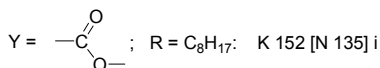
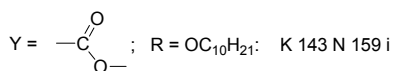
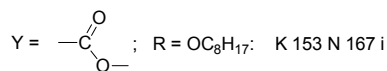
Наконец, современный этап развития области металлсодержащих ЖК начинается с 1976 г., когда Малчете и Биллард охарактеризовали ряд мезогенных производных ферроцена, которые были целенаправленно синтезированы для их практического использования в качестве Мессбауэровских меток при определении параметра порядка в жидких кристаллах [47]. Именно на открывающиеся перспективы с введением переходных металлов в молекулы жидкого кристалла, с их разнообразными оптическими, электрическими и магнитными свойствами, впервые обратили внимание в 1977 г. Жиру и Мюллер-Вестерхофф [48], вызвав тем самым интерес широкого круга исследователей к этому направлению развития науки о жидких кристаллах на современном этапе. Начиная с середины 1990-х гг. ежегодно появляется около сотни публикаций, посвященных физике и химии металлсодержащих ЖК. Учитывая современное развитие дисплейных технологий, область жидких кристаллов в целом является особенно ярким примером того, как фундаментальные исследования, не приносящие в обозримой перспективе никакой экономической отдачи, через многие годы могут оказывать мощное воздействие на все сферы человеческой деятельности.

Первые шаги в систематическом исследовании металлomezогенов в период с конца 1970-х до середины 1990-х гг.

На основе фактического материала, накопленного с конца 1970-х до середины 1990-х гг. в разных исследовательских группах, можно выделить наиболее значимые достижения и ключевые направления в области металлсодержащих ЖК в этот период. Первые всесторонне охарактеризованные металлomezогены [47] представляли собой производные ферроцена нижеприведенной общей структуры (справа даны фазовые переходы в °C; буквенные обозначения соответствуют: *K* – кристаллической, *N* – нематической, *i* – изотропно-жидкой фазе; в квадратных скобках показан монотропный фазовый переход):

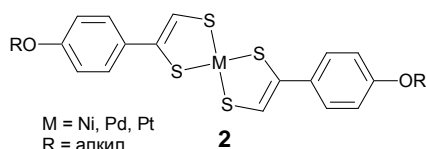


1



Эти соединения, как уже отмечалось выше, дали толчок современному этапу развития этого направления исследований жидких кристаллов, связанному с внедрением переходных металлов в мезогенные молекулы.

Начало систематического изучения металломезогенов в более широком контексте как мезогенных структур, содержащих переходные металлы, было положено в 1977 г. Мюллер-Вестерхоффом и Жиру – Годкуин. Ими были получены и исследованы дитиолоновые комплексы никеля [48, 49], а также несколько позже аналогичные комплексы палладия и платины следующей общей структуры:



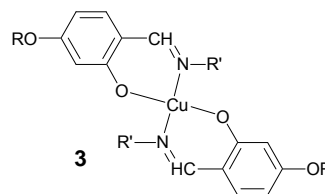
2

При этом комплексы никеля и платины показывали нематические и смектические мезофазы, тогда как аналогичные комплексы палладия оказался немезогенными. Авторы различие в поведении комплексов палладия и платины объясняют тем, что межмолекулярное взаимодействие между атомами металла Pd–Pd сильнее, чем Pt–Pt. Тем не менее при такой гипотезе до сих пор остаются неясности на фоне найденных по результатам рентгеноструктурного анализа межатомных расстояний в кристаллах комплексов (2,79 и 2,77 Å соответственно [49]).

Выбор дитиолоновых комплексов для создания металломезогенов с особыми свойствами

неслучаен, поскольку дитиолены принадлежат к классу так называемых «неинноцентных», или редокс-активных лигандов [50]. Уникальной особенностью таких лигандов является их способность менять степень окисления в координационной сфере, в результате чего происходит переход одного или двух электронов от атомов металла к лиганду, или же, наоборот, от лиганда к атому металла. В итоге степени окисления лиганда и металла в таких комплексах остаются неопределенными. Смешанное состояние внешних электронных уровней в комплексах с неинноцентными лигандами приводит к появлению электрической проводимости, магнито-обменных свойств, чрезвычайно интенсивной окраски, а также нелинейных оптических свойств. Дитиолоновые комплексы никеля(II) в смеси цианобифенильным нематиком позднее были использованы как дихроичные околоинфракрасные красители в активных и пассивных лазерных устройствах, работающих в области 800 нм [51, 52].

После первых работ Жиру – Годкуин и др. в области металломезогенов это направление науки о жидких кристаллах было подхвачено разными исследовательскими группами по всему миру. Значительный вклад в развитие направления металлсодержащих ЖК был сделан в Казани в результате проведенных исследований, инициированных И. В. Овчинниковым. Среди работ этой группы в первой половине 1980-х можно отметить работы по синтезу первых парамагнитных ЖК-комплексов меди(II) смектического и нематического типов с общей формулой [53]:



3

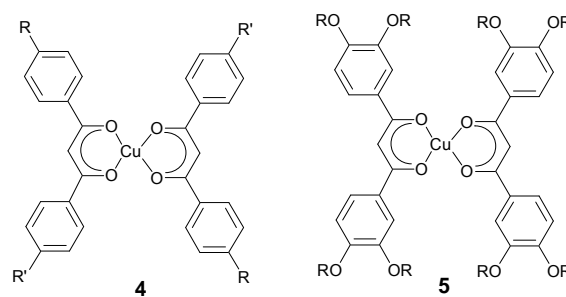
Впоследствии эти работы имели продолжение в исследовании аналогичных жидкокристаллических комплексов с основаниями Шиффа для целого ряда переходных металлов, включая никель, ванадий, палладий, железо, лантан, европий, диспрозий, гадолиний, празеодим и др. [54–60]. Среди этих работ особого упоминания стоит синтез мезогенных лантанидных комплексов с рекордной анизотропией магнитной восприимчивости [60, 61]. Величина анизотропии магнит-

ной восприимчивости играет ключевую роль при ориентации ЖК магнитными полями. В настоящее время принцип действия практически всех ЖК-устройств основан на воздействии электрическими полями и создание устройств, функционирующих на основе магнитных полей является весьма актуальным и многообещающим направлением исследований.

Первоначальный интерес к металломезогенным структурам в Казани был вызван тем обстоятельством, что включение парамагнитных ионов в молекулу ЖК позволяет использовать преимущества метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования жидкокристаллического состояния. Метод ЭПР занял одно из ведущих мест в исследовании металломезогенов благодаря своей уникальной чувствительности к данным объектам и являясь прямым методом их изучения. Используя метод ЭПР, удалось обнаружить ряд новых физических явлений и эффектов в металломезогенах. Например, в каламитических металломезогенных комплексах железа(III) с основанием Шиффа обнаружено возникновение обменно-связанных структур (до 72 %), которые образуют одномерные гейзенберговские цепочки в смектических слоях. В них высокосимметричные (октаэдрические) комплексы железа связаны между собой через атомы хлора [62]. Также в кристаллической фазе мезогенов железа в области низких температур (1,5–4,4 К) на основном ЭПР-сигнале обнаружено появление новых линий, обусловленных возбужденным состоянием $S = 1$. Показано, что температурное поведение интегральной интенсивности и ширины этих линий можно объяснить в рамках концепции существования в системе спин-пайерлсовского перехода (возникновение димерных структурных единиц в одномерной цепочке) [63]. В смектической мезофазе ЖК-комплекса железа FeCl_2 обнаружены диэлектрическая аномалия, обусловленная локальным упорядочением дипольных моментов связей (Fe–Cl) вдоль одномерных цепочек, заполняющих смектическую плоскость [64], и необычный способ ориентирования мезогенных молекул железа во внешнем магнитном поле, который вызван магнитоэлектрическим эффектом (перекрестным влиянием внутреннего электрического поля сегнетоэлектрической фазы на магнитные свойства комплексов). Установлено также, что парамагнитная восприимчивость металломезогенов железа в смектической фазе

имеет возросшие значения и аномальное температурное поведение, аналогичное поведению статической диэлектрической проницаемости, что связано с возникновением добавочной намагниченности за счет действия внутреннего электрического поля [65].

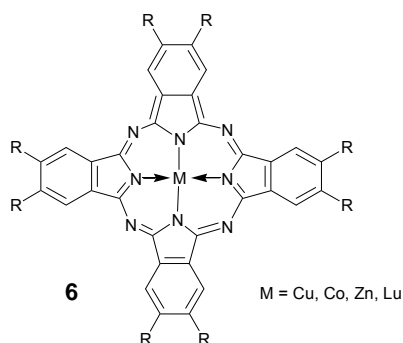
Из раннего периода развития области парамагнитных медьсодержащих металломезогенов можно также выделить работы Отта по комплексам меди(II) с β -дикетонатными лигандами общей формулы:



которые проявляли термотропные дискотические (колончатые) мезофазы [66, 67].

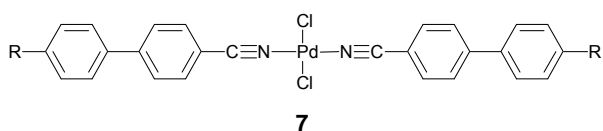
Можно отметить, что несмотря на их плоскую пластинчатую форму, комплексы с основаниями Шиффа показывали нематическую и смектические фазы (каламитические мезофазы), которые больше характерны для стержнеобразных молекул. В то же время β -дикетонатные комплексы, обладающие близкой геометрией, показывали дискотические фазы. Однако позднее на основе β -дикетонатов с удлиненными лигандами были получены также ЖК-комплексы нематического типа [68–72] и выявлены структурные критерии, которые обуславливают возникновение того или иного типа мезофаз в таких комплексах [72]. Чандрасекар в своих работах по таким комплексам [69, 70] впервые обратил внимание на возможность получения биаксиальных нематиков, хотя в дальнейшем этот вопрос на фоне возникших дискуссий остался до конца не выясненным. Тем не менее существование биаксиальных нематиков в настоящее время является экспериментально доказанным фактом [73, 74].

Дископодобные структуры на основе макроциклических лигандов, таких как фталоцианин и порфирин, также позволяют получить ЖК-комплексы с разными металлами. Пичоки, Симон и др. в 1980-х получили на их основе металломезогены, которые содержат атомы меди, цинка, кобальта и лютеция [75–77]:

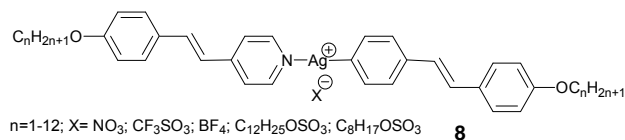


Такие металломезогены показывают мезофазы колончатого типа и весьма интересны с точки зрения проявления цепочечного взаимодействия между атомами металла и возможного проявления электропроводности и магнитно-обменных свойств (ферро- и антиферромагнетизм). Однако дискотики имеют ограничения в плане контроля их надмолекулярной структуры и ориентации молекул с помощью электрических и магнитных полей, т. е. возможностей непосредственного использования для этого именно ЖК-свойств, поскольку такие мезофазы малоподвижны и обладают высокой вязкостью.

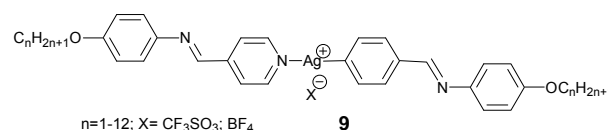
Каламитические (линейные) ЖК обычно показывают нематические и смектические мезофазы и наиболее востребованы в практических приложениях как наиболее подвижные мезофазы. Данкан Брюс и др. синтезировали комплексы палладия, платины, родия и золота линейной формы на основе цианобифенильных и аминных лигандов следующей структуры [78, 79]:



Шеффилдская группа совместно с группой Серрано также широко исследовала линейные комплексы серебра(I) со стильбазольным лигандами, которые показывали термотропные мезофазы S_A и S_C типов [80]:



Схожую структуру имеют комплексы серебра(I) с заменой этиленовой связующей группы на азометиновую [81]:



где комплекс с $n = 2$ и $X = BF_4$ проявлял мезофазу нематического типа, а остальные показывали смектические мезофазы S_A и S_C типов.

Среди комплексов с простыми лигандами представляют интерес соединения алкилкарбоновых кислот. Карбоксилатная группа оказалась пригодна не только для введения щелочных и щелочноземельных металлов, а также кадмия в молекулу жидкого кристалла [45, 46], но на основе карбоксилатных лигандов были также получены и охарактеризованы жидкокристаллические комплексы меди(II) [82, 83]. На основе данных рентгеновской дифракции было установлено, что такие комплексы образуют «фонарную» структуру с двумя атомами металла и четырьмя лигандами, которые дают в итоге гексагональную колончатую упаковку (рис. 1).

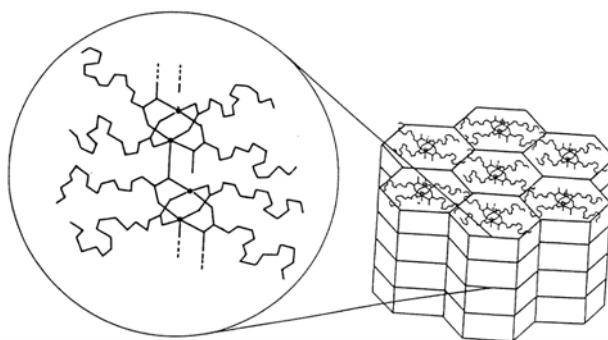
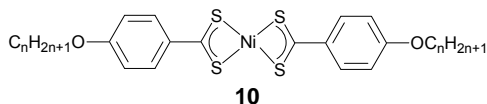


Рис. 1. Гексагональная колончатая мезофаза в алканоатах меди(II)

На основе карбоксилатов были получены также жидкие кристаллы, содержащие родий, рутений и ряд других переходных металлов [14].

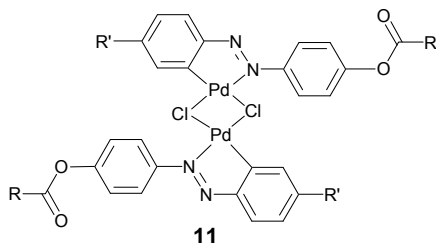
Определенным сходством с карбоксилатами переходных металлов обладают соли дитиоугольной кислоты или дитиолаты нижеприведенной структуры [49, 84]:



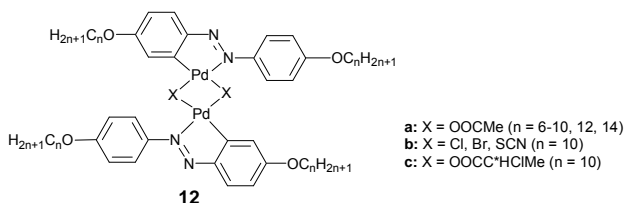
которые проявляют мезофазы смектического и нематического типов. Несмотря на то что здесь также возможно образование димерных структур, дитиолаты в отличие от карбоксилатов не дают гексагональной колончатой упаковки.

На основе производных дитиоугольных кислот также были синтезированы и охарактеризованы ЖК-комплексы цинка, кадмия, ртути, палладия(II) и золота(III) [84, 85].

Большая серия работ связана с использованием химии циклопалладированных металлоорганических комплексов для создания металло-мезогенных структур. Первыми были работы Гедини в начале 1980-х гг. [86], где описывались нематогенные и смектогенные биядерные комплексы следующей структуры:

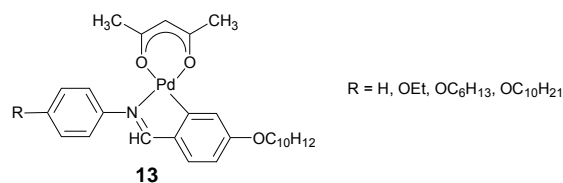


Работы в этом направлении были продолжены также Пабло Эспинетом, Хосе Луис Серрано и др. [87–92], которые синтезировали и исследовали разнообразные циклопалладированные комплексы с азосоединениями и азометинами нижеприведенных структур:



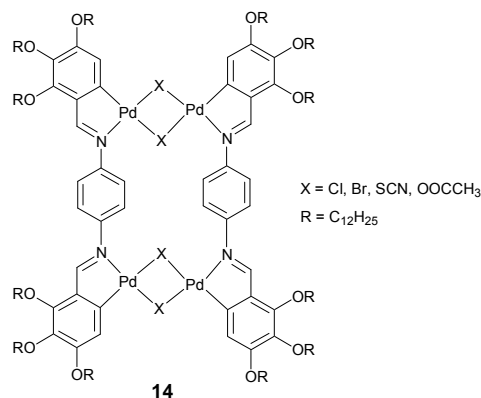
где варьировались длина алкильной цепи и природа мостиковых лигандов. Комплексы с ацетатным мостиком не являются плоскими и имеют структуру типа «открытой книги». Несмотря на это они обнаруживают мезофазы нематического и смектического типов. Кроме того, в комплексе структуры **12c** в качестве мостика использована кислота с ассиметричным углеродом, благодаря которому он показывает хиральную смектическую мезофазу S_C^* [92]. Такой комплекс обладает свойством электрооптического переключения и является первым примером хирального металло-мезогена, а также первого металло-мезогена с сегнетоэлектрическими свойствами.

Среди металло-мезогенов, синтезированных в группе Эспинета, представлены первые примеры разнолигандных моноядерных комплексов, например ацетилацетонатов следующей структуры [93]:



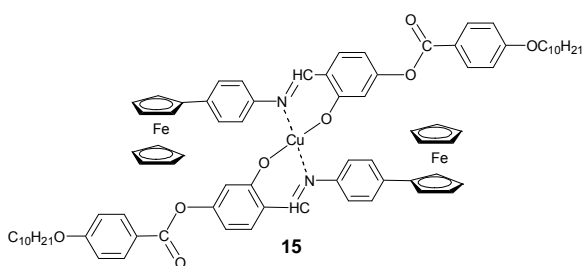
Пониженная симметрия этих комплексов является причиной относительно низких температур переходов в ЖК-фазу, а также способствует проявлению нематического мезоморфизма.

Клаус Префке (1933–2013) с сотрудниками на основе циклопалладированных структур получили пример полиядерного металло-мезогена, который содержит четыре атома металла в одной молекуле [94]:



В связи с вышеуказанными многоядерными мезогенными системами, несомненно, заслуживают внимания работы Н. В. Усолицевой, где впервые наблюдалось образование хиральных лиотропных нематиков в результате переноса заряда при взаимодействии таких систем с хиральным электронным акцептором [95, 96].

Интересным примером металломезогена с несолькими, на этот раз неодинаковыми, атомами металла в одной молекуле является первый гетероядерный жидкокристаллический комплекс [97], который проявляет нематический мезоморфизм:



На основе ферроцена были синтезированы также первые полимерные металломезогены [98], которые показывали термотропные нематические фазы. В них ферроценовый фрагмент встроен в основную линейную цепь жидкокристаллического полимера.

В группе Роберта Дешено в начале 1990-х гг. были синтезированы первые несимметрично дизамещенные жидкокристаллические производные ферроцена [99] и первые представители нового класса металломезогенов – ЖК производные рутеноцена [100].

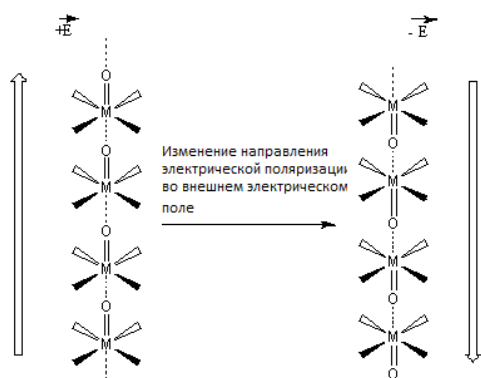


Рис. 2. Электрическая поляризация в сегнетоэлектрическом металломезогене колончатой структуры

Новый подход к созданию сегнето-электрических жидкокристаллических материалов на основе комплексов ванадила с колончатыми мезофазами был продемонстрирован Тимоти Свейгером и др. [101]. При этом предполагается, что в них возможно переключение вектора поляризации в колоннах по примеру аналогичных неорганических материалов (рис. 2).

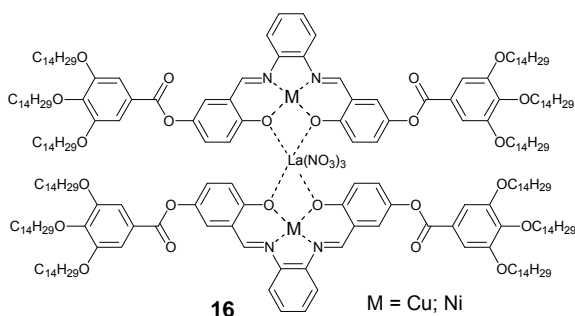
Данный подход был реализован также в жидкокристаллических вольфрамовых комплексах с каликсаренами [102] и некоторых диоксомолибденовых клиновидных комплексах, показывающих колончатые мезофазы [103].

Все отмеченные выше работы были выполнены в течение первых двадцати лет современного этапа развития области металломезогенов, и именно они заложили основное ядро (или фундамент) этого раздела науки о жидких кристаллах. За последующие два десятка лет эта область исследований чрезвычайно расширилась, и поэтому здесь нет возможности полностью охватить все работы, связанные с синтезом и исследованием металлосодержащих жидкокристаллических соединений, учитывая, что начиная с середины 1990-х гг. ежегодно появляются около сотни публикаций в этой области.

Наиболее значимые достижения в области металломезогенов в последние годы с точки зрения появления необычных физико-химических свойств

Ниже перечислены наиболее значимые, с точки зрения авторов, достижения в области металломезогенов на сегодняшний день, по критериям проявления интересных и необычных свойств, а также потенциала их применения на практике.

Кроме рекордных значений магнитной анизотропии, лантанидомезогены обладают рядом интересных свойств, таких как необычные геометрические формы, высокая поляризуемость, люминесценция и т. д. Особого упоминания достойны полученные Биннемансом смешанные лантанид-медные и лантанид-никелевые гетероядерные комплексы, которые особенно интересны в отношении их магнитных свойств, поскольку здесь присутствуют несколько парамагнитных центров с разными значениями спинов и между ними возможно обменное взаимодействие [107, 108]:

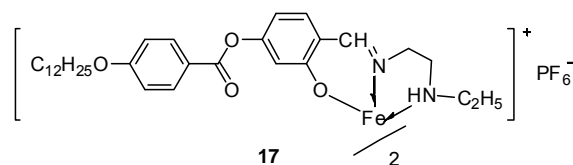


На современном этапе развития области металломезогенов важную роль играют лиотропные жидкие кристаллы. Особенно нужно отметить работы Джина и других по получению мезо- и наноструктурированных функциональных материалов на основе лиотропных металломезогенов [109, 110]. Аналогичный подход к использованию лиотропных ЖК-систем для получения мезо- и наноструктурированных металлосодержащих материалов был реализован в работах Аттарда [111] и Шелика [112]. Принцип формирования наноструктурированных ансамблей на основе таких систем находит применение в катализе, сенсорных устройствах, развивающихся областях микроэлектроники, спинтроники и т. д. Недавно описаны первые случаи получения термотропных жидкокристаллических расплавов неорганических солей на матрице из поверхностно-активных веществ, которые содержат до 80 % неорганического материала в составе мезофазы [113]. Такие системы выделены как особый класс неорганических ЖК, названный металлотропными жидкими кристаллами.

Магнитные наночастицы в жидкокристаллической матрице могут обладать уникальными свойствами. Например, в жидкокристаллическом дендримерном нанокомпозите на основе производных поли(пропиленimina) с магнитными/полупроводниковыми наночастицами γ -Fe₂O₃, обладающем гексагональной колончатой фазой, наночастицы имеют одноосную магнитную анизотропию и завышенное значение константы анизотропии в отличие от объемного γ -Fe₂O₃ материала [114, 115]. При этом наблюдался термоуправляемый переход из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние. При импульсном лазерном облучении нанокомпозита также наблюдалось изменение суперпарамагнитных свойств наночастиц оксида железа(III)

вследствие генерации электронов проводимости при облучении [116].

Важно отметить работу по синтезу и исследованию первого комплекса железа(III), в котором присутствуют как жидкокристаллические, так и спин-кроссоверные термотропные переходы [117]:



Переходы из низкоспинового в высокоспиновое состояние этих комплексов были исследованы методом ЭПР [118]. Из-за влияния жидкокристаллического ориентационного порядка в этих системах наблюдается необычное явление гистерезиса в составе низкоспинового и высокоспинового комплекса при прямых и обратных спин-кроссоверных переходах. Это подтверждено как методом ЭПР, так и методом измерений магнитной восприимчивости комплекса.

В мезогенных комплексах железа(II) наблюдался необычный случай одновременного присутствия трех интересных физических свойств, а именно, жидкокристаллических фазовых переходов, термотропных спинкроссоверных переходов, а также фотоиндуцированного перехода в метастабильное высокоспиновое состояние (спинзахват) [119].

Шинья Хаями и др. также сообщали о получении жидкокристаллических комплексов кобальта(II) со спин-кроссоверными свойствами [120]. В области металломезогенов со спин-кроссоверными свойствами выделяются работы Максима Середюка и др. [121, 122], где подробно рассмотрен вопрос о взаимосвязи спин-кроссоверных переходов с жидкокристаллическими свойствами и впервые получены ЖК-комплексы железа(II), где жидкокристаллические фазы и спин-кроссоверный переход находятся в одной температурной области. Более того, впервые получены комплексы, где спин-кроссоверный переход обусловлен фазовым переходом из твердого в жидкокристаллическое состояние.

Значительный интерес представляет создание бистабильных переключающихся систем на основе металломезогенов. Это продемонстрировано на

примере ЖК производных ферроцена, с использованием способности ферроценового ядра к обратимому окислению-восстановлению с переносом заряда на акцептор, при котором возникает состояние с неспаренным спином [123–125].

В работах Цисселя и др. супрамолекулярные металломезогены на основе полидентантных лигандов образуют геликоидальные макроскопические структуры, являясь интересным примером проявления хиральности на макроскопическом уровне при отсутствии молекулярной асимметрии [126]. Спонтанное проявление хиральности на макроскопическом уровне нередко обнаруживается при супрамолекулярной самосборке, и к настоящему времени как явление наблюдалось во всех основных конденсированных фазовых состояниях вещества, начиная с кристаллического вплоть до жидкого [127]. Возникновение макроскопических хиральных областей из ахиральных молекул в жидких средах,

включая текучие жидкокристаллические среды, представляет особый интерес. Возможно, это явление могло сыграть роль при формировании пребиотических структур и может служить одним из логических звеньев для объяснения возникновения молекулярной асимметрии живой природы. Среди металломезогенов такое спонтанное разделение на макроскопические хиральные области обоих знаков вращения плоскости поляризации света обнаружено также в смектических и нематических мезофазах некоторых дизамещенных производных ферроцена [128, 129]. Свойства этих мезофаз объясняются образованием молекулярных агрегатов с тетраэдрической структурной организацией (рис. 3), и они рассматривались как первый случай наблюдения ранее теоретически предсказанных типов мезофаз [130–132], названных тетраэдрическими нематическими и тетраэдрическими смектическими мезофазами.

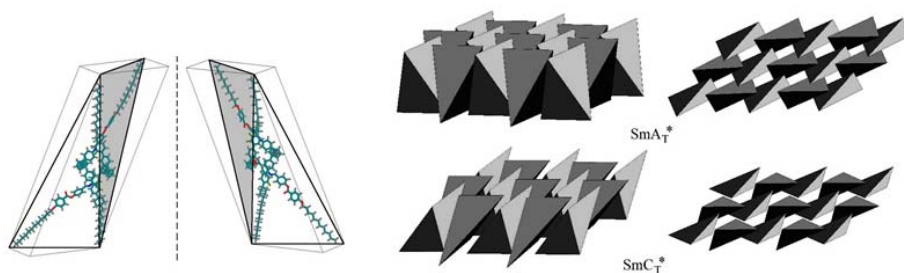
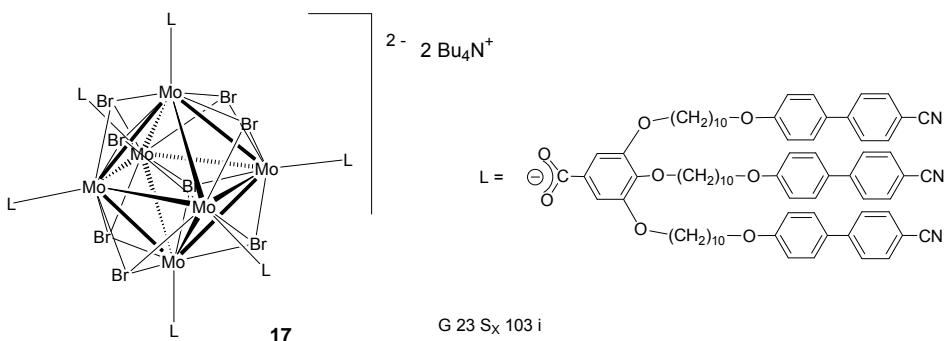


Рис. 3. Тетраэдрическая упаковка в жидкокристаллических фазах дизамещенных производных ферроцена

Недавно была получена очень интересная полиядерная система на основе молибденовых металлокластеров – соединение **17** [133], проявляющая смектическую мезофазу с типичной верной конфокальной текстурой при комнатной температуре. Кроме того, соединение **17** обладает яркой люминесценцией в красной и ближней

инфракрасной области. Последний пример особо интересен тем, что в этой полиядерной системе атомы связаны между собой химическими связями металл–металл и что этот металломезоген показывает мезоморфизм несмотря на громоздкую структуру.



В связи с возросшим за последние годы интересом к молекулярным магнитам, который связан с их возможными практическими приложениями в устройствах памяти и в качестве компонентов процессоров для квантовых компьютеров (кубитов), обращает на себя внимание работа Бертранда Доннио и др. о получении молекулярных магнитов с жидкокристаллическими свойствами [134]. Заслуживает внимания и развиваемое направление, связанное с синтезом и исследованием ЖК металлодендримеров [135–137].

Выводы

К настоящему времени получены и исследованы представители металломезогенов, которые содержат в своем составе практически все металлы периодической системы элементов. Особенный интерес представляют ЖК-соединения, содержащие переходные металлы с неполностью заполненными d- и f-подоболочками, где возможны разнообразные электронные переходы на внешних оболочках и, как следствие, необычные оптические свойства. Незаполненность d- и f-подоболочек сказывается также на их магнитных свойствах, поскольку такие соединения могут содержать один или несколько неспаренных электронов (обладают ненулевым значением суммарного спина электронов). Высокая подвижность электронов на внешних оболочках металлов может обуславливать их высокую электропроводность, а также легкость их перехода (например, путем фото-, термо- или электростимуляции) в возбужденные состояния с разными временами жизни. Последние характеристики особенно важны при создании переключающихся устройств для использования в микроэлектронике, молекулярной электронике, оптоэлектронике, сенсорных устройствах, устройствах кратковременной памяти и т. д. Практический интерес представляет создание жидкокристаллических молекулярных магнитов, поскольку ЖК-состояние позволяет целенаправленно формировать организованные структуры с определенным расположением магнитонесущих центров. Переход в возбужденные состояния путем внешней стимуляции может сопровождаться изменением спинового состояния молекулярных магнитов, что позволяет использовать такие самоорганизованные системы в квантовом компьютеринге. В этой связи по-прежнему сохраняется интерес также и к металломезогенам

со спин-кроссоверными свойствами. Необходимо отметить, что далеко не полностью раскрыт потенциал металломезогенов для создания ЖК-материалов, проявляющих кооперативный магнетизм. Одним из интересных направлений в этой области являются синтез и исследование сегнетоэлектрических парамагнитных металломезогенов, где может проявляться сильный магнитоэлектрический эффект. Причем сегнетоэлектрические металлосодержащие ЖК сами по себе представляют значительный интерес для развития дисплейных технологий. При этом макроскопическая электрическая поляризация может быть достигнута не только в хиральных структурах, но и ахиральных металломезогенах при определенной супрамолекулярной организации мезофаз. Другой подход к созданию ЖК с кооперативными магнитными свойствами заключается в синтезе многоядерных металлокомплексов, где могут образовываться цепочки с чередующимися внутримолекулярными и межмолекулярными обменными взаимодействиями. Значительный интерес в связи с этим представляют также синтез и исследование ионных ЖК на основе комплексов с переносом заряда, где ферромагнетизм может реализоваться по 2-му типу механизма Мак-Коннела с формированием донорно-акцепторных пар с основным триплетным состоянием. Конечно, это далеко не полный перечень перспективных направлений, по которым может развиваться область исследований металломезогенов. Но он дает представление о том, что продолжение исследований в вышеперечисленных направлениях области металломезогенов имеет значение не только для дальнейшего развития фундаментальной науки, но и для возможных практических приложений в развивающихся областях микроэлектроники, молекулярной электроники, оптоэлектроники, нанотехнологий, спинтроники, вычислительной техники, дисплейных технологий и т. д.

Список литературы / References

1. Elliott J.M., Chipperfield J.R., Clark S., Teat S.J., Sinn E. Criteria for Liquid Crystal Formation in 5-Alkoxy-, 5-Alkylamino-, and 5-Alkanoyl-Tropolone Complexes of Transition Metals (Cu^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , UO_2^{VI} , VO^{IV}). The First Uranium Metallomesogen. Crystal Structure of Bis(5-Hexadecyloxytropolonato) copper(II). *Inorg. Chem.*, 2002, **41**(2), 293–299. DOI: 10.1021/ic0101026.

2. Giroud-Godquin A.M., Maitlis P.M. Metallo-
mesogens: Metal Complexes in Organized Fluid
Phases. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**(4),
375–402. DOI: 10.1002/anie.199103751.
3. Espinet P., Esteruelas M. A., Oro L. A., Serrano J.L.,
Sola E. Transition Metal Liquid Crystals: Advanced
Materials within the Reach of the Coordination
Chemist. *Coord. Chem. Rev.*, 1992, **117**, 215–274.
DOI: 10.1016/0010-8545(92)80025-M.
4. Hudson S.A., Maitlis P.M. Calamitic Metallo-
mesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with
Rodlike Shapes. *Chem. Rev.*, 1993, **93**(3), 861–885.
DOI: 10.1021/cr00019a002.
5. Giroud-Godquin A.M. My 20 Years of Research in
the Chemistry of Metal Containing Liquid Crystals.
Coord. Chem. Rev., 1998, **178–180**(2), 1485–1499.
DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00081-2.
6. Gimenez R., Lydon D.P., Serrano J.L. Metallo-
mesogens: a Promise or a Fact?. *Curr. Opin. Solid St.
Mat. Sci.*, 2002, **6**(6), 527–535.
DOI: 10.1016/S1359-0286(03)00009-3.
7. Porta B., Khamsi J., Noveron J.C. Metallomesogens:
Supramolecular Design via Alkane-Rich Metal
Complexes. *Curr. Org. Chem.*, 2008, **12**(15), 1298–
1321. DOI: 10.2174/138527208785909565.
8. Bruce D.W. Metal-Containing Liquid Crystals. In:
Inorganic Materials, 2nd ed. Ed. by D.W. Bruce,
D.O'Hare. Chichester: Wiley, 1996, Ch. 8, 429–515.
9. Bruce D.W., Donnio B. Metallomesogens. In: *Liquid
Crystals II*. Ed. by D.M.P. Mingos. Berlin – Heidel-
berg: Springer Verlag, 1999, **95**, Ch. 5, 193–247.
DOI: 10.1007/3-540-68118-3_5.
10. Donnio B., Guillon D., Deschenaux R., Bruce D.W.
Metallomesogens. In: *Comprehensive Coordination
Chemistry II: from Biology to Nanotechnology*. Ed.
by J.A. McCleverty, T.J. Meyer. Amsterdam:
Elsevier, 2003, **7**, Ch. 9, 357–627.
DOI: 10.1016/B0-08-043748-6/06150-8.
11. Bruce D.W., Deschenaux R., Donnio B., Guillon D.
Metallomesogens. In: *Comprehensive Organometallic
Chemistry III: from Fundamentals to
Applications*. Ed. by R.H. Crabtree, D.M.P. Mingos.
Amsterdam: Elsevier, 2007, **12**, Ch. 5, 195–293.
DOI: 10.1016/B0-08-045047-4/00170-9.
12. Giroud-Godquin A.-M. Metal-Containing Liquid
Crystals. In: *Handbook of Liquid Crystals (Part III):
Low Molecular Weight Liquid Crystals II*. Ed. by
D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess,
V. Vill. Weinheim: Wiley, 1998, **2B**, Ch. 14, 901–
932. DOI: 10.1002/9783527620623.ch11.
13. Collinson S.R., Bruce D.W. Metallomesogens –
Supramolecular Organization of Metal Complexes in
Fluid Phases. In: *Perspectives in Supramolecular
Chemistry: Transition Metals in Supramolecular
Chemistry*. Ed. by J.-P. Sauvage. Chichester: Wiley,
1999, **5**, Ch. 7, 285–369.
DOI: 10.1002/9780470511510.ch7.
14. Serrano J.L. Metallomesogens, Synthesis Properties
and Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 1996, 498 p.
DOI: 10.1002/9783527615094.
15. Binnemans K., Görller-Walrand C. Lanthanide-
Containing Liquid Crystals and Surfactants. *Chem
Rev.*, 2002, **102**(6), 2303–2346.
DOI: 10.1021/cr010287y.
16. Piguat C., Bünzli J.-C.G., Donnio B., Guillon D.
Thermotropic Lanthanidomesogens. *Chem. Commun.*,
2006, **36**, 3755–3768. DOI: 10.1039/B605737C.
17. Binnemans K. Lanthanidomesogens. In: *Handbook
on the Physics and Chemistry of Rare Earths:
Including Actinides*. Ed. by J.-C.G. Bünzli, V.K. Pe-
charsky. Amsterdam: Elsevier, 2013, **43**, Ch. 254, 1–
158. DOI: 10.1016/B978-0-444-59536-2.00001-5.
18. Bardaji M. Gold Liquid Crystals in the XXI Century.
Inorganics, 2014, **2**(3), 433–454.
DOI: 10.3390/inorganics2030433.
19. Bardaji M. Liquid crystals. In: *Modern Supra-
molecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions
and Applications*. Ed. by A. Laguna. Weinheim:
Wiley-Verlag, 2008, Ch. 7, 403–428.
DOI: 10.1002/9783527623778.ch7.
20. Deschenaux R., Goodby J.W. Ferrocene-Containing
Thermotropic Liquid Crystals. In: *Ferrocenes: from
Homogeneous Catalysis to Materials Science*. Ed. by
T. Hayashi, A. Togni. Weinheim: VCH, 1995, Ch. 9,
471–495. DOI: 10.1002/9783527615599.ch09.
21. Imrie C., Engelbrecht P., Loubser C., McClelland C.W.
Monosubstituted thermotropic ferrocenomesogens:
an overview 1976–1999. *Appl. Organomet. Chem.*,
2001, **15**(1), 1–15. DOI: 10.1002/1099-
0739(200101)15:1<1::AID-AOC109>3.0.CO;2-3.
22. Кадкин О. Н., Галяметдинов Ю. Г. Ферроцен-
содержащие жидкие кристаллы // *Усп. хим.* 2012.
Т. 81, № 8. С. 675–699 [Kadkin O.N., Galyamet-
dinov Yu.G. Ferrocene-Containing Liquid Crystals.
Russ. Chem. Rev., 2012, **81**(8), 675–699.
DOI: 10.1070/RC2012v081n08ABEH004270].
23. Axenov K.V., Laschat S. Thermotropic Ionic Liquid
Crystals. *Materials*, 2011, **4**(1), 206–259.
DOI: 10.3390/ma4010206.
24. Binnemans K. Ionic Liquid Crystals. *Chem. Rev.*,
2005, **105**(11), 4148–4204. DOI: 10.1021/cr0400919.
25. Gao Y., Shreeve J.M. Ferrocene-Containing Liquid
Crystalline Polymers. *J. Inorg. Organomet. Polym.
Mater.*, 2007, **17**(1), 19–36.
DOI: 10.1007/s10904-006-9095-y.
26. Singh S.K., Singh B. Metal Containing Liquid
Crystalline Polymers. In: *Liquid Crystalline
Polymers*. Ed. by V.K. Thakur, M.R. Kessler. Cham:
Springer, 2016, **1**, Ch. 18, 517–551.
DOI: 10.1007/978-3-319-22894-5_18.

27. Donnio B. Lyotropic Metallomesogens. *Curr. Opin. Solid St. Mat. Sci.*, 2002, **7**(5), 371–394. DOI: 10.1016/S1359-0294(02)00084-5.
28. Sonin A. S. Inorganic Lyotropic Liquid Crystals. *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**(12), 2557–2574. DOI: 10.1039/A802666A.
29. Nakato T., Miyamoto N. Liquid Crystalline Behavior and Related Properties of Colloidal Systems of Inorganic Oxide Nanosheets. *Materials*, 2009, **2**(4), 1734–1761. DOI: 10.3390/ma2041734.
30. Constantin D., Davidson B. Lamellar L_{α} Mesophases Doped with Inorganic Nanoparticles. *ChemPhysChem*, 2014, **15**(7), 1270–1282. DOI: 10.1002/cphc.201301187.
31. Donnio B. Liquid Crystalline Metallodendrimers. *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **409**(A), 53–67. DOI: 10.1016/j.ica.2013.07.045.
32. Binnemans K. Physical Properties of Metallomesogens. In: *Molecular Materials*. Ed. by D.W. Bruce, D.O'Hare, R.I. Walton. Chichester: Wiley, 2010, Ch. 2, 61–142. DOI: 10.1002/9780470686058.ch2.
33. Vorländer D. Verhalten der Salze organischer Säuren beim Schmelzen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1910, **43**(3), 3120–3135. DOI: 10.1002/cber.19100430373.
34. Vorländer D. Flüssiger Kristall Verhalten. *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaft*, 1923, **105**(4), 211–254.
35. Heintz W. Ueber die Fette. *J. Prakt. Chem.*, 1855, **66**(1), 1–51. DOI: 10.1002/prac.18550660101.
36. Planer J. Notiz über das Cholestearin. *Liebigs Ann. Chem.*, 1861, **118**(1), 25–27. DOI: 10.1002/jlac.18611180104.
37. Reinitzer F. Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**(1), 421–441. DOI: 10.1007/BF01516710.
38. Quincke G. Ueber freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen durch ölsäure Alkalien und verwandte Erscheinungen besonders des Protoplasmas. *Wied. Ann.*, 1894, **53**, 593–631.
39. Lehmann O. Über fließende Krystalle. *Z. Phys. Chem.*, 1889, **4**, 462–472.
40. Zocher H. Über Freiwillige Strukturbildung in Solen. (Eine neue Art anisotrop flüssiger Medien.). *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1925, **147**(1), 91–110. DOI: 10.1002/zaac.19251470111.
41. Zocher H., Jacobsohn K. Über Taktosole. *Kolloidchem. Beih.*, 1929, **28**(6), 167–206. DOI: 10.1007/BF02556733.
42. Zocher H. Taktosole und Mesophasen. *Kolloid Z. Z. Polym.*, 1954, **139**(1–2), 81–85. DOI: 10.1007/BF01502327.
43. Gray G. W. *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*. London: Academic Press, 1962, 314 p.
44. Luzzati V., Mustacchi H., Skoulios A. Structure of the Liquid-Crystal Phases of the Soap–water System: Middle Soap and Neat Soap. *Nature*, 1957, **180**(4586), 600–601. DOI: 10.1038/180600a0.
45. Skoulios A., Luzzati V. Structure of Anhydrous Sodium Soaps at High Temperatures. *Nature*, 1959, **183**(4671), 1310–1312. DOI: 10.1038/1831310a0.
46. Skoulios A., Luzzati V. La Structure des Colloïdes d'Association. III. Description des Phases Mesomorphes des Savons de Sodium Purs, Rencontrees au Dessus de 100 °C. *Acta Cryst.*, 1961, **14**(3), 278–286. DOI: 10.1107/S0365110X61000863.
47. Malthete J., Billard J. Mesomorphic Derivatives of Ferrocene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, **34**(5), 117–121. DOI: 10.1080/15421407608083898.
48. Giroud A.M., Mueller-Westerhoff U.T. Mesomorphic Transition Metal Complexes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1977, **41**(1), 11–13. DOI: 10.1080/01406567708071945.
49. Mueller-Westerhoff U.T., Nazzari A., Cox R.J., Giroud A.M. Mesomorphic Transition Metal Complexes. 4. Dithiene Complexes of Ni, Pd, and Pt. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, **56**(8), 249–255. DOI: 10.1080/01406568008070500.
50. Browall K.W., Interrante L.V. Studies of Inter-molecular Interactions in Planar Metal Complexes III¹ Bis(ethylene-1,2-Dithiolene) Complexes of Nickel, Palladium, and Platinum. *J. Coord. Chem.*, 1973, **3**(1), 27–38. DOI: 10.1080/00958977308073784.
51. Marshall K.L., Jacobs S.D. Near-Infrared Dichroism of a Mesogenic Transition Metal Complex and its Solubility in Nematic Hosts. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **159**(1), 181–196. DOI: 10.1080/00268948808075271.
52. Bruce D.W., Dunmur D.A., Hunt S.E., Maitlis P.M., Orr R. Linear Dichroism of Mesomorphic Transition-Metal Complexes of Alkoxydithio-benzoates. *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**(5), 857–861. DOI: 10.1039/JM9910100857.
53. Овчинников И. В., Галяметдинов Ю. Г., Иванова Г. И., Ягфарова Л. М. Жидкокристаллические комплексы оснований Шиффа с медью // *ДАН СССР*. 1984. Т. 276, № 1. С. 126–128. [Ovchinnikov I.V., Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I., Yagfarova L.M. Liquid Crystalline Complexes of Schiff Bases with Copper. *Reports (Dokl.) Acad. Sci. USSR*, 1984, **276**(1), 126–128].
54. 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. Synthesis of Liquid Crystalline Complex of Vanadyl with a Schiff Base. *J. Gen. Chem. USSR*, 1984, **54**(12), 1378].
55. Овчинников И. В., Галяметдинов Ю. Г., Бикчантаев И. Г. Парамагнитные жидкокристаллические металлокомплексы // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1989. Т. 53, № 10. С. 1870–1879. [Ovchinnikov I.V., Galyametdinov Yu.G., Bikchantaev I. G. Paramagnetic Liquid Crystalline Comp-

- lexes. *Bull. Acad. Sci. USSR. Ser. Phys.*, 1989, **53**(10), 1870–1879].
56. Галяметдинов Ю. Г., Иванова Г. И., Овчинников И. В. Парамагнитный жидкокристаллический комплекс железа(III) с основанием Шиффа // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. № 8. С. 1931. [Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I., Ovchinnikov I.V. Paramagnetic Liquid Crystalline Complex of Iron(III) with a Schiff Base. *Bull. Acad. Sci. USSR. Ser. Chem.*, 1989, **38**(8), 1776. DOI: 10.1007/BF00956977].
57. Галяметдинов Ю. Г., Иванова Г. И., Овчинников И. В. Жидкокристаллические комплексы редкоземельных элементов с основанием Шиффа // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1991. № 5. С. 1232. [Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I., Ovchinnikov I.V. Liquid Crystalline Complexes of Rare-Earth Elements with a Schiff Base. *Bull. Acad. Sci. USSR. Ser. Chem.*, 1991, **40**(5), 1109. DOI: 10.1007/BF00961392].
58. Galyametdinov Yu., Ivanova G., Griesar K., Prosvirin A., Ovchinnikov I., Haase W. The Synthesis and Magnetic Behaviour of the First Mesogenic μ -Oxo-Bridged Iron(III) Complex. *Adv. Mater.*, 1992, **4**(11), 739–741. DOI: 10.1002/adma.19920041106.
59. Овчинников И. В., Галяметдинов Ю. Г. Магнитные жидкие кристаллы на основе координационных соединений // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45, № 3. С. 74–79. [Ovchinnikov I.V., Galyametdinov Yu.G., Magnitnye zhidkie kristally na osnove koordinatsionnykh soedinenii (Magnetic Liquid Crystals Based on Coordination Compounds). *Russian Chemical Journal*, 2001, **45**(3), 74–79 (in Russian)].
60. Овчинников И. В., Галяметдинов Ю. Г., Просвирин А. В. Металломезоген с большой магнитной анизотропией // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1995. № 4. С. 787–788. [Galyametdinov Yu.G., Prosvirin A.V., Ovchinnikov I.V. Metallomesogen with a Large Magnetic Anisotropy. *Russ. Chem. Bull.*, 1995, **44**(4), 768–769. DOI: 10.1007/BF00698523].
61. Галяметдинов Ю. Г., Атанассопоуло М., Хаазе В., Овчинников И. В. Мезогенный комплекс тербия(III) с рекордной магнитной анизотропией // *Коорд. химия.* 1995. Т. 21, № 9. С. 751–752 [Galyametdinov Yu.G., Atanassopoulo M., Haase W., Ovchinnikov I.V. Mezogennyi kompleks terbiya(III) s rekordnoi magnitnoi anisotropiyei (Mesogenic Complex of Terbium(III) with a Record-Breaking Magnetic Anisotropy). *Koordinatsionnaya khimiya = Russian Journal of Coordination Chemistry*, 1995, **21**(9), 751–752 (in Russian)].
62. Домрачева Н. Е., Галяметдинов Ю. Г., Манапов Р. А., Просвирин А. В., Овчинников И. В., Хаазе В., Кризар К. Магнитные свойства и структурные особенности мезогенного комплекса железа // *ФТТ.* 1994. Т. 36, № 8. С. 2154–2161 [Domracheva N.E., Galyametdinov Yu.G., Manapov R. A., Prosvirin A.V., Ovchinnikov I.V., Haase W., Griesar K. Magnitnye svoystva i strukturnye osobennosti mezogenogo kompleksa zheleza (Magnetic Properties and Structural Features of a Mesogenic Iron Complex). *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 1994, **36**(8), 2154–2161 (in Russian)].
63. Домрачева Н. Е., Овчинников И. В. О возможном спин-Пайерлсовском переходе в кристаллической фазе металломезогена железа // *ФТТ.* 1997. Т. 39, № 6. С. 1114–1117 [Domracheva N.E., Ovchinnikov I.V. O vozmozhnom spin-Paierlsovskom perekhode v kristallicheskoj faze metallomezogena zheleza (On the Possible Spin-Peierls Transition in the Crystalline Phase of a Iron Metallomesogen). *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 1997, **39**(6), 1114–1117 (in Russian)].
64. Domracheva N., Galyametdinov Yu., Ovchinnikov I., Zuev Yu. ESR and Dielectric Behaviour of the First Mesogenic Iron Complex: Local Ordering of Dipole Moments in the Mesophase. *Ferroelectrics*, 1996, **185**(1), 81–86. DOI: 10.1080/00150199608210484.
65. Domracheva N., Ovchinnikov I., Turanov A., Konstantinov V.N. EPR detection of a presumable magnetoelectric interactions in the liquid-crystalline state of an iron mesogen. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **269**(3), 385–392. DOI: 10.1016/S0304-8853(03)00635-8.
66. Ohta K., Yokoyama M., Kusabayashi S., Mikawa H. Square-Planar *trans*-Bis-(1-*p-n*-Octylphenylbutane-1,3-Dionato)-Copper(II), a New Compound Exhibiting Three Kinds of ‘Double Melting’ Behaviour. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, **9**, 392–393. DOI: 10.1039/C39800000392.
67. Ohta K., Jiang G.-J., Yokoyama M., Kusabayashi S., Mikawa H. Multiple Melting Behaviour in Square-Planar *trans*-Bis-(1-*p-n*-Alkylphenylbutane-1,3-Dionato)-Copper(II) – the Effect of Alkyl Chain Length. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, **66**, 283–294. DOI: 10.1080/00268948108072680.
68. Chandrasekhar S., Sadashiva B.K., Ramesha S., Srikanta B.S. Paramagnetic Nematic Liquid Crystals. *Pramana*, 1986, **27**(5), L713–L715. DOI: 10.1007/BF02845299.
69. Chandrasekhar S., Sadashiva B.K., Ratna B.R., Raja V.N. Biaxial Nematic Liquid Crystal. *Pramana*, 1988, **30**(5), L491–L495. DOI: 10.1007/BF02935608.
70. Chandrasekhar S., Ratna B.R., Sadashiva B.K., Raja V.N. Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **165**(1), 123–130. DOI: 10.1080/00268948808082198.

71. Mühlberger B., Haase W. Properties of Liquid-Crystalline Copper(II) Complexes and Their Binary Mixtures. *Liq. Cryst.*, 1989, **5**(1), 251–263. DOI: 10.1080/02678298908026368.
72. Thompson N.J., Gray G.W., Goodby J.W., Toyne K.J. The Liquid-Crystalline Properties of Copper(II) Complexes of β -Diketones. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **200**(1), 109–131. DOI: 10.1080/00268949108044235.
73. Acharya B.R., Primak A., Kumar S. Biaxial Nematic Phase in Bent-Core Thermotropic Mesogens. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(14), 145506. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.145506.
74. Madsen L.A.; Dingemans T.J., Nakata M., Samulski E.T. Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(14), 145505. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.145505.
75. Piechocki C., Simon J., Skoulios A., Guillon D., Weber P. Annelides. 7. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines. Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**(19), 5245–5247. DOI: 10.1021/ja00383a050.
76. Belarbi Z., Maitrot M., Ohta K., Simon J., Andre J.J., Petit. P. Electrical Properties of Condensed Phases of the Mesogen Bis(octadecyloxymethylphthalocyaninato)lutetium. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **143**(4), 400–403. DOI: 10.1016/0009-2614(88)87055-6.
77. Ohta K., Jacquemin L., Sirlin C., Bosio L., Simon J. Influence of the Nature of the Side Chains on the Mesomorphic Properties of Octasubstituted Phthalocyanine Derivatives. Annelides XXIX. *Nouv. J. Chim.*, 1988, **12**, 751–753.
78. Bruce D.W., Lalande E., Styring P., Dunmur D.A., Maitlis P. Novel Transition Metal-Containing Nematic and Smectic Liquid Crystals. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, **8**, 581–582. DOI: 10.1039/C39860000581.
79. Bruce D.W., Dunmur D.A., Lalande E., Maitlis P.M., Styring P. Novel Types of Ionic Thermotropic Liquid Crystals. *Nature*, 1986, **323**(6091), 791–792. DOI: 10.1038/323791a0.
80. Bruce D.W., Dunmur D.A., Maitlis P.M., Styring P., Esteruelas M.A., Oro L.A., Ros M.B., Serrano J.L., Sola E. Nematic Phases in Ionic Melts: Mesogenic Ionic Complexes of Silver(I). *Chem. Mater.*, 1989, **1**(5), 479–481. DOI: 10.1021/cm00005a001.
81. Marcos M., Ros M.B., Serrano J.L., Esteruelas M.A., Sola E., Oro L.A., Barbera J. Liquid-Crystal Behavior in Ionic Complexes of Silver(I): Molecular Structure-Mesogenic Activity Relationship. *Chem. Mater.*, 1990, **2**(6), 748–758. DOI: 10.1021/cm00012a030.
82. Marchon J.C., Guillon D., Skoulios A., Giroud-Godquin A.M. Discotic mesophase of copper(II) laurate. *J. Phys. Lett. (Orsay)*, 1984, **45**(13), 681–684. Available at: [https:// hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00232397](https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00232397).
83. Abied H., Guillon D., Skoulios A., Weber P., Giroud-Godquin A.M., Marchon J.C. Investigation of the Structures of the Crystalline and Columnar Phases of Linear Chain Copper(II) Alkanoates. *Liq. Cryst.*, 1987, **282**(3), 269–279. DOI: 10.1080/02678298708086676.
84. Adams H., Albeniz A.C., Bailey N.A., Bruce D.W., Cherodian A.S., Dhillon R., Dunmur D.A., Espinet P., Feijoo J.L., Lalande E., Maitlis P.M., Richardson R.M., Ungar G. Synthesis and Phase Behaviour of Mesomorphic Transition-Metal Complexes of Alkoxy-dithiobenzoates. *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**(5), 843–855. DOI: 10.1039/JM9910100843.
85. Adams H., Bailey N.A., Bruce D.W., Dhillon R., Dunmur D.A., Hunt S.E., Lalande E., Maggs A.A., Orr R., Styring P., Wragg M.S., Maitlis P.M. Metallo-Mesogens and Liquid Crystals with a Heart of Gold. *Polyhedron*, 1988, **7**, 1861–1867. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)80697-X.
86. Ghedini M., Longeri M., Bartolino R. Transition Metals Complexed to Ordered Mesophases: Palladium-Azo Complexes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, **84**(1), 207–211. DOI: 10.1080/00268948208072141.
87. Barbera J., Espinet P., Lalande E., Marcos M., Serrano J.L. New Organometallic Liquid Crystals. I. Orthopalladated Imine Derivatives. *Liq. Cryst.*, 1987, **2**(6), 833–842. DOI: 10.1080/02678298708086339.
88. Ciriano M.A., Espinet P., Lalande E., Ros M.B., Serrano J.L. Structural Studies of Mesogenic Orthopalladated Imine Derivatives. *J. Mol. Struct.*, 1989, **196**, 327–341. DOI: 10.1016/0022-2860(89)85029-X.
89. Marcos M., Ros M.B., Serrano J.L. Mesogenic Behaviour of Two Series of Orthopalladated Polar Imine Derivatives and Their Organic Ligands (II). *Liq. Cryst.*, 1988, **3**(8), 1129–1136. DOI: 10.1080/02678298808086568.
90. Espinet P., Perez J., Marcos M., Ros M.B., Serrano J.L., Barbera J., Levelut A.M. Synthesis, Characterization, and X-Ray Studies of Nonplanar Mesogens: Carboxylato-Bridged Orthopalladated Azine Complexes. *Organometallics*, 1990, **9**(7), 2028–2033. DOI: 10.1021/om00157a010.
91. Espinet P., Lalande E., Marcos M., Perez J., Serrano J.L. Liquid Crystals Based on Ortho-Palladated Azines: Nonplanar Mesogens. *Organometallics*, 1990, **9**(3), 555–560. DOI: 10.1021/om00117a004.
92. Espinet P., Etxebarria J., Marcos M., Perez J., Remon A., Serrano J.L. Novel Approach to Ferroelectric Liquid Crystals: the First Organotransition Metal Compound Displaying This Behavior. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**(8), 1065–1066. DOI: 10.1002/anie.198910651.

93. Baena M.J., Espinet P., Ros M.B., Serrano J.L. Effects of Perturbed Symmetry: Low-Melting Stable Mesogens Based on *ortho*-Palladated Imines. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**(6), 711–712. DOI: 10.1002/anie.199107111.
94. Praefcke K., Singer D., Gündogan B. Multi-Nuclear Palladium Organyls – Novel Structures and Properties of Disc-Like Metallomesogens. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1992, **223**(1), 181–195. DOI: 10.1080/15421409208048251.
95. Usol'tseva N.V., Praefcke K., Singer D., Gündogan B. The First Case of a Lyotropic Twisted Nematic (N*) Phase Induced by a Chiral Charge Transfer Complex [1]. *Liq. Cryst.*, 1994, **16**(4), 617–623. DOI: 10.1080/02678299408036534.
96. Usol'tseva N., Praefcke K., Bilgin B., Heinrich B., Guillion D. Novel Metallomesogens First Synthesis and Investigation of Large-Sized Macrocyclic tetra-Platinum Organyls. *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**(12), 2257–2264. DOI: 10.1039/JM950502257.
97. Галяметдинов Ю. Г., Кадкин О. Н., Овчинников И. В. Первый гетероядерный жидкокристаллический металлокомплекс // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. № 10. С. 2462. [Galyametdinov Yu.G., Kadkin O.N., Ovchinnikov I.V. The First Heteronuclear Liquid Crystal Metal Complex. *Bull. Acad. Sci. USSR. Ser. Chem.*, 1990, **39**(10), 2235–2236. DOI: 10.1007/BF01557760].
98. Singh P., Rausch M.D., Lenz R.W. Ferrocene Containing Liquid Crystalline Copolyesters. *Polym. Bull.*, 1989, **22**(3), 247–252. DOI: 10.1007/BF00282848.
99. Deschenaux R., Rama M., Santiago J. Unsymmetrically 1,1'-Disubstituted Ferrocene-Containing Thermotropic Liquid Crystals. *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**(20), 3293–3296. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)73686-0.
100. Deschenaux R., Rama M., Santiago J. Disubstituted Ruthenocene-Containing Thermotropic Liquid Crystals: a Novel Family of Metallomesogens. *J. Mater. Chem.*, 1993, **3**, 219–220. DOI: 10.1039/JM9930300219.
101. Serrette A., Carroll P.J., Swager T.M. Tuning the Intermolecular Dative Interactions in Vanadium-Oxo Linear Chain Compounds: Formation of a New Type of Liquid Crystalline Polymer. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(5), 1887–1889. DOI: 10.1021/ja00031a057.
102. Xu B., Swager T.M. Rigid Bowlic Liquid Crystals Based on Tungsten-Oxo Calix[4]Arenes: Host-Guest Effects and Head-to-Tail Organization. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **115**(3), 1159–1160. DOI: 10.1021/ja00056a056.
103. Serrette A., Swager T.M. Polar Superstructures Stabilized by Polymeric Oxometal Units: Columnar Liquid Crystals Based on Tapered Dioxomolybdenum Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**(22), 2342–2345. DOI: 10.1002/anie.199423421.
104. Binnemans K., Galymetdinov Yu.G., Collinson S. R., Bruce D.W. Reduction of the Transition Temperatures in Mesomorphic Lanthanide Complexes by the Exchange of Counter-Ions. *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**(7), 1551–1553. DOI: 10.1039/A803227K.
105. Binnemans K., Bruce D.W., Collinson S.R., Van Deun R., Galyametdinov Yu.G., Martin F. Towards Magnetic Liquid Crystals. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 1999, **357**(1762), 3063–3067. DOI: 10.1098/rsta.1999.0481.
106. Binnemans K., Van Deun R. Mesomorphism of Lanthanide-Containing Schiff's Base Complexes with Dodecyl Sulphate Counterions. *Liq. Cryst.*, 2001, **28**(4), 621–627. DOI: 10.1080/02678290010025873.
107. Binnemans K., Lodewyckx K., Donnio B., Guillon D. Mixed Copper-Lanthanide Metallomesogens. *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**(5), 1101–1105. DOI: 10.1002/1521-3765(20020301)8:5<1101::AID-CHEM1101>3.0.CO;2-9.
108. Binnemans K., Lodewyckx K. Trimetallic Nickel-Lanthanum and Nickel-Gadolinium Metallomesogens. *Supramol. Chem.*, 2003, **15**(7–8), 485–494. DOI: 10.1080/10610270310001605089.
109. Gin D.L., Gu W., Pindzola B.A., Zhou W.J. Polymerized Lyotropic Liquid-Crystal Assemblies for Materials Applications. *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**(12), 973–980. DOI: 10.1021/ar000140d.
110. Ding J. H., Gin D. L. Catalytic Pd Nanoparticles Synthesized Using a Lyotropic Liquid Crystal Polymer Template. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(1), 22–24. DOI: 10.1021/cm990603d.
111. Attard G.S., Leclerc S.A.A., Maniguet S., Russell A. E., Nandhakumar I., Bartlett P.N. Mesoporous Pt/Ru Alloy from the Hexagonal Lyotropic Forming Smectic and Columnar Liquid Crystalline Phases. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(5), 1444–1446. DOI: 10.1021/cm000850d.
112. Çelik Ö., Dag Ö. A New Lyotropic Liquid Crystalline System. Oligo(ethyleneoxide) Surfactants with (M(H₂O)_n)X-M Transition Metal Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**(20), 3799–3803. DOI: 10.1002/1521-3773(20011015)40:20<3799::AID-ANIE3799>3.0.CO;2-I.
113. Martin J.D., Keary C.L., Thornton T.A., Novotnak M.P., Knutson J.W., Folmer J.C. Metallotropic Liquid Crystals Formed by Surfactant Templating of Molten Metal Halides. *Nature Mater.*, 2006, **5**(4), 271–275. DOI: 10.1038/nmat1610.
114. Domracheva N.E., Pyataev A.V., Manapov R.A., Gruzdev M.S. Magnetic Resonance and Mossbauer Studies of Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ Nanoparticles

- Encapsulated into Liquid-Crystalline Poly(propylene imine) Dendrimers. *Chem. Phys. Chem.*, 2011, **12**(16), 3009–3019. DOI: 10.1002/cphc.201100363.
115. Domracheva N. Iron(III)-Containing Paramagnetic Liquid Crystals: EPR and Mössbauer Spectroscopy Characterization. In: *New Developments in Liquid Crystal Research*. Ed. by A.T. Petkovska, A.T. Broach. New York: Nova Science Publishers, 2015, 91–157.
116. Domracheva N.E., Vorobeva V.E., Gruzdev M.S., Pyataev A.V. Blue Shift in Optical Absorption, Magnetism and Light-Induced Superparamagnetism in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles Formed in Dendrimer. *J. Nanopart. Res.*, 2015, **17**(2), 83. DOI: 10.1007/s11051-015-2890-z.
117. Galyametdinov Yu., Ksenofontov V., Prosvirin A., Ovchinnikov I., Ivanova G., Gütlich 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.
118. Ovchinnikov I.V., Ivanova T.A., Petrashen' V.E., Galyametdinov Yu.G., Ivanova G.I. EPR of the First Fe(III)-Containing Spin-Crossover Metallomesogens. *Appl. Magn. Reson.*, 2005, **29**(2), 325–334. DOI: 10.1007/BF03167020.
119. Hayami S., Danjobara K., Inoue K., Ogawa Y., Matsumoto N., Maeda Y. A Photoinduced Spin Transition Iron(II) Complex with Liquid-Crystal Properties. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(11), 869–872. DOI: 10.1002/adma.200306632.
120. Hayami S., Karim M.R., Lee Y.H. Magnetic Behavior and Liquid-Crystal Properties in Spin-Crossover Cobalt(II) Compounds with Long Alkyl Chains. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **5–6**, 683–696. DOI: 10.1002/ejic.201201107.
121. 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.
122. Caspar A.B., Seredyuk M. Spin Crossover in Soft Matter. *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **268**, 41–58. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.01.018.
123. Deschenaux R., Schweissguth M., Levelut A.-M. Electron-Transfer Induced Mesomorphism in the Ferrocene-Ferrocenium Redox System: First Ferrocenium-Containing Thermotropic Liquid Crystal. *Chem. Commun.*, 1996, **11**, 1275–1276. DOI: 10.1039/CC9960001275.
124. Deschenaux R., Schweissguth M., Vilches M.-T., Levelut A.-M., Hautot D., Long G.J., Luneau D. Switchable Mesomorphic Materials Based on the Ferrocene-Ferrocenium Redox System: Electron-Transfer-Generated Columnar Liquid-Crystalline Phases. *Organometallics*, 1999, **18**(26), 5553–5559. DOI: 10.1021/om9905308.
125. Turpin F., Guillon D., Deschenaux R. Switchable Liquid-Crystalline Polymers Based on the Ferrocene-Ferrocenium Redox System. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, **362**(1), 171–175. DOI: 10.1080/10587250108025767.
126. Ziessel R., Douce L., El Ghayoury A., Harriman A., Skoulios A. Unusual Smectic Ordering of Unlocked Copper Bis(terpyridine) Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**(8), 1489–1493. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(20000417)39:8<1489::AID-ANIE1489>3.0.CO;2-2.
127. Dressel C., Reppe T., Prehm M., Brautzsch M., Tschierske C. Chiral Self-Sorting and Amplification in Isotropic Liquids of Achiral Molecules. *Nature Chem.*, 2014, **6**(11), 971–977. DOI: 10.1038/nchem.2039.
128. Kadkin O.N., Kim E.H., Rha Y.J., Kim S.Y., Tae J., Choi M.-G. Novel Tetrahedric Smectic C and Nematic Mesophases in Unsymmetrically 1,1-Bis-Substituted Ferrocenomesogens. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**(40), 10343–10347. DOI: 10.1002/chem.200901349.
129. Kim E.H., Kadkin O.N., Kim S.Y., Choi M.-G. Tetrahedric mesophases, ambidextrous chiral domains and helical superstructures produced by achiral 1,1'-disubstituted ferrocene derivatives. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, **19**, 2933–2941. DOI: 10.1002/ejic.201100165.
130. Fel L.G. Tetrahedric Symmetry in Nematic Liquid Crystals. *Phys. Rev. E*, 1995, **52**(1), 702–717. DOI: 10.1103/PhysRevE.52.702.
131. Lubensky T.C., Radzihovsky L. Theory of Bent-Core Liquid-Crystal Phases and Phase Transitions. *Phys. Rev. E*, 2002, **66**(3), 031704-1–031704-27. DOI: 10.1103/PhysRevE.66.031704.
132. Brand H.R., Pleiner H., Cladis P.E. Tetrahedric Cross-Couplings: Novel Physics for Banana Liquid Crystals. *Physica A*, 2005, **351**(2–4), 189–197. DOI: 10.1016/j.physa.2004.12.027.
133. Molard Y., Dorson F., Cîrcu V., Roisnel T., Artzner F., Cordier S. Clustomesogens: Liquid Crystal Materials Containing Transition-Metal Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**(19), 3351–3355. DOI: 10.1002/anie.201000325.
134. Terazzi E., Bourgoigne C., Welter R., Gallani J.-L., Guillon D., Rogez G., Donnio B. Single-Molecule Magnets with Mesomorphic Lamellar Ordering. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(3), 490–495. DOI: 10.1002/anie.200704460.
135. Domracheva N., Mirea A., Schwoerer M., Torre-Lorente L., Lattermann G. EPR Characterization of Cu(II) Complexes of Poly(propylene imine) Dendromesogens: Using the Orienting Effect of a

-
- Magnetic Field. *Chem. Phys. Chem.*, 2005, **6**(1), 110–119. **DOI:** 10.1002/cphc.200400328.
136. Domracheva N., Mirea A., Schwoerer M., Torre-Lorente L., Lattermann G. Magnetic Properties of Poly(Propylene Imine) Copper Dendromesogenic Complexes: an EPR Study. *Chem. Phys. Chem.*, 2006, **7**(12), 2567–2577. **DOI:** 10.1002/cphc.200600360.
137. Domracheva N.E., Morozov V.I., Gruzdev M.S., Manapov R.A., Pyataev A.V., Lattermann G. Iron-Containing Poly(Propylene Imine) Dendromesogens with Photoactive Properties. *Macromol. Chem. Phys.*, 2010, **211**(7), 791–800. **DOI:** 10.1002/macp.200900554.

Поступила в редакцию 6.12.2015 г.
Received 6 December, 2015.