

УДК 532.783

Магнитные жидкие кристаллы на основе координационных соединений

И. В. Овчинников, Ю. Г. Галяметдинов

ИГОРЬ ВАСИЛЬЕВИЧ ОВЧИННИКОВ — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией молекулярной радиоспектроскопии Казанского физико-технического института КНЦ РАН (КФТИ КНЦ РАН). Область научных интересов: физикохимия комплексов переходных металлов, металлосодержащие жидкие кристаллы, радиоспектроскопия, магнетохимия.

ЮРИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ ГАЛЯМЕТДИНОВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории молекулярной радиоспектроскопии КФТИ КНЦ РАН. Область научных интересов: металлосодержащие жидкие кристаллы, физикохимия координационных и элементоорганических соединений.

420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7, КФТИ КНЦ РАН, тел. (8432)38-73-70, факс (8432)76-50-75,
E-mail ovchinnikov@mail.knc.ru, galyametdinov@mail.knc.ru

Введение

Хорошо известно научное и практическое значение традиционных жидких кристаллов, построенных из органических молекул (мезогенов). Эти молекулы спонтанно, под влиянием дисперсионных сил и сил отталкивания, объединяются в супрамолекулярные ансамбли, образуя в определенном температурном интервале жидкую и вместе с тем упорядоченную по ориентациям молекул жидкокристаллическую фазу (мезофазу). Минимальное внешнее воздействие вызывает изменение физических макроскопических свойств жидких кристаллов. Именно такая чувствительность жидких кристаллов к внешним факторам служит основой для широкого применения их в качестве жидкой, но анизотропной среды в научных исследованиях, в различных приборах отображения и обработки информации (дисплеи компьютеров и телевизоров, индикаторы, оптические преобразователи и т.д.). В настоящее время известны многие тысячи органических жидких кристаллов, но лишь с начала 1980-х годов началась активная, целенаправленная работа по синтезу металломезогенов — металлосодержащих жидких кристаллов, образованных металлоорганическими и координационными соединениями. Новое междисциплинарное научное направление — «металломезогены», возникшее на стыке физики жидких кристаллов, координационной и органической химии, обогатило физику жидких кристаллов необычными электрическими, оптическими и, что самое главное, магнитными свойствами мезофаз, обязанными наличию атома металла в составе мезогенной молекулы.

Синтезом и исследованием металломезогенов занимаются в настоящее время многие лаборатории практически всех развитых стран мира [1—5]. Заметное влияние на становление и развитие этой области оказали идеи, выдвинутые и реализованные исследовательской группой Казанского физико-технического института. Отметим основные из них.

В качестве лигандов для получения металломезогенов предложены замещенные основания Шиффа [6] — один из наиболее популярных на сегодня класс лигандов в синтезе металломезогенов. Получены первые парамагнитные смектики [6] и нематики [7]. Показана принципиальная возможность существования металломезогенов с неплоским (пирамидальным) строением координационного узла [8]. Продемонстрирована определяющая роль геометрии хелатного узла в появлении мезоморфизма в металломезогенах [9].

Получен первый высокоспиновый ($S = 5/2$) термотропный жидкий кристалл — мезогенный комплекс с атомом Fe^{III} [10]. Синтезированы поляядерные (гомо- и гетероядерные) мезогенные комплексы с металлосодержащим лигандом (производное ферроцена), в том числе нематики, имеющие в своем составе шесть атомов железа [11].

Развит метод ЭПР для исследования парамагнитных металломезогенов [12]. Предложена структурная классификация парамагнитных смектиков по данным ЭПР. Обнаружена новая низкосимметричная смектическая фаза [13].

Созданы первые жидкокристаллические каламитики (палочкообразные или планкообразные молекулы) с ионами редкоземельных элементов [14, 15]. Обнаружена рекордная для жидких кристаллов магнитная анизотропия некоторых из этих комплексов [16—19].

Жидкокристаллические комплексы лантаноидов как основа магнитных материалов

Создание магнитных (парамагнитных) жидкокристаллических координационных соединений открывает большие перспективы для исследования жидкокристаллического состояния благодаря уникальной чувствительности к этим объектам прямого метода их изучения — ЭПР.

Ориентационное поведение парамагнитных металломезогенов в магнитном поле отличается большим разнообразием и во многих случаях основано на конкуренции

между диамагнитной и парамагнитной анизотропией комплекса.

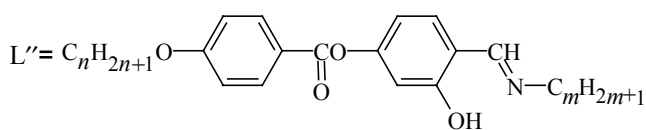
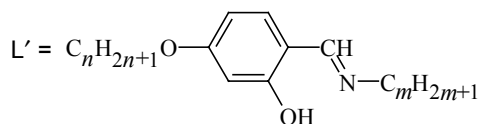
Для научного и практического применения особенно важно иметь жидкий кристалл с максимальной величиной магнитной анизотропии, поскольку именно она определяет ориентационное поведение мезофазы во внешнем магнитном поле. Выше указано, что рекордно высокая магнитная анизотропия обнаружена у комплексов лантаноидов. Кроме того, такой важный фактор для работоспособности магнетиков как снижение температур фазовых переходов и вязкости мезофаз этих соединений может быть достигнут путем вариации их анионного состава. Высокие температуры могут приводить к разложению соединений в мезофазе или в изотропной фазе, а от вязкости зависит степень управляемости мезофаз магнитным полем.

До начала выполнения нашего проекта синтезировались и исследовались жидкокристаллические и магнитные свойства лишь отдельных представителей лантаноидных мезогенов. Исследование более полного ряда и теоретическое осмысливание вариации свойств в пределах этого ряда являлось задачей проекта.

Помимо указанных основных задач, проект включал проблему создания мезогенных комплексов 3d-элементов с переменными спиновыми свойствами (высоко-низкоспиновыми переходами), т.е. поисковый синтез систем, сочетающих жидкокристаллические и спинпеременные (spin-crossover) свойства.

Мезогенные свойства азаметиновых комплексов лантаноидов с различным типом противоиона [20—24]

Синтезированы мезогенные комплексы ряда лантаноидов состава L_3LnX_3 с лигандами из класса азаметиновых соединений (основания Шиффа) и широким набором противоионов:



$$n = 12, m = 16, 18$$

$X = Cl^-, NO_3^-, \Gamma^-, C_kH_{2k+1}OSO_3^-, CHF_2(CF_2)_5CH_2OSO_3^-, F(CF_2)_6CH_2OSO_3^-; k = 2 - 18$

Структуры лигандов L и диамагнитного комплекса La^{III} подтверждены данными 1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Структура модельных немезогенных комплексов Dy^{III} , Nd^{III} , Tb^{III} состава $L'Ln(NO_3)_3$ ($n = 1, m = 4$) установлена методом рентгеноструктурного анализа [24]. Ближайшее окружение иона лантаноида содержит три атома кислорода нейтрального лиганда и шесть атомов кислорода нитратных групп. Ион редкоземельного элемента девятикоординирован (искаженная квадратная антипризма), при этом лиганд находится в цвиттер-ионной форме (атом водорода смещен к атому азота). Жидкокристаллические свойства (температуры и тепловые эффекты фазовых переходов, тип мезофазы) определялись с

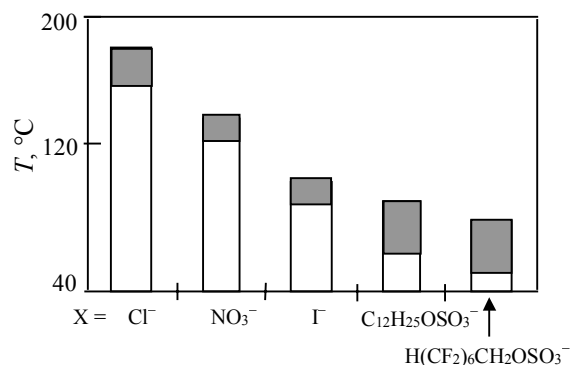


Рис. 1. Снижение температур фазовых переходов мезогенных комплексов L'_3DyX_3 при изменении противоиона X

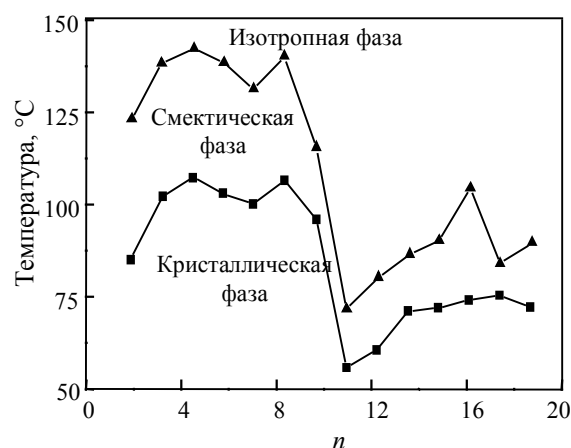


Рис. 2. Температуры фазовых переходов комплексов тербия $L'_3Tb(C_nH_{2n+1}OSO_3)_3$:

- — переход из кристаллической фазы в смектическую;
- ▲ — переход из смектической фазы в изотропную;
- n — число атомов углерода в алкилсульфатном ионе

использованием поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Все исследованные соединения проявляют смектический мезоморфизм. Наиболее показательным результатом является сильная зависимость температур фазовых переходов из кристаллической в смектическую фазу и из смектической в изотропную фазу от природы противоиона (рис. 1). Аналогичные результаты получены и для подобных комплексов других элементов лантаноидного ряда. Межмолекулярные взаимодействия (между молекулами комплексов), определяющие температуры фазовых переходов, зависят также от объема противоиона и подвижности его концевых групп. Об этом свидетельствует, например, зависимость температур фазовых переходов от длины алкильной цепи в алкилсульфатном противоионе комплексов тербия (рис. 2). Близкие результаты получены и для аналогичных комплексов Er^{III} . Таким образом, варьируя тип и длину алкильных цепочек в противоионе, удастся заметно снизить температуры фазовых переходов и, как будет показано ниже, вязкость смектических фаз лантаноидных мезогенных комплексов.

Магнитные свойства мезофаз на основе комплексов лантаноидов [20, 22, 23, 25—31]

Как известно, управление ориентацией и свойствами диамагнитных жидких кристаллов осуществляется воздействием внешнего электрического поля и основывается на анизотропии диэлектрических свойств среды. Ориентационная управляемость мезофазы магнитным полем зависит от величины магнитной анизотропии среды. Ориентирующий момент кручения, действующий на жидкий кристалл в электрическом (E) или магнитном поле (M), пропорционален $\Gamma_E \sim \Delta\varepsilon E^2$ и $\Gamma_H \sim \Delta\chi H^2$, соответственно, где $\Delta\varepsilon$ и $\Delta\chi$ — анизотропия диэлектрической и магнитной восприимчивости. Таким образом, увеличение $\Delta\varepsilon$ и $\Delta\chi$ предоставляет возможность уменьшения, при прочих равных условиях, величин ориентирующих полей.

В наших экспериментах магнитная восприимчивость и ее анизотропия измерялись с помощью созданного в рамках проекта оригинального магнитометра [28], а также стандартным методом Фарадея с использованием магнитных весов. Измерение магнитной анизотропии смектических мезофаз имеет свою специфику и требует некоторых пояснений. Смектическая фаза, в отличие от нематической, обычно обладает большой вязкостью, поэтому ориентация макроскопических образцов во внешнем поле достигается, как правило, лишь при переходе изотропной фазы в смектическую при охлаждении и не происходит в мезофазе в цикле нагревания образца. В локальной ориентационно скоррелированной группе молекул (домене) существует спонтанный ориентационный порядок в направлении, задаваемом единичным вектором \bar{n} (директором). Магнитная анизотропия определяется как $\Delta\chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$, где χ — магнитная восприимчивость однодоменного образца, а индексы $||$ и \perp соответствуют значениям χ в параллельном и перпендикулярном направлении относительно директора \bar{n} . Величина $\Delta\chi$ определяется молекулярной магнитной анизотропией, а также межмолекулярными ориентирующими взаимодействиями и очень слабо зависит от внешнего поля. В отсутствие магнитного поля макроскопический образец представляет собой совокупность неориентированных областей (доменов) с разными направлениями директоров \bar{n} . Наблюдаемая в эксперименте разность значений магнитной восприимчивости в ориентированной магнитным полем (χ_{or}) и неориентированной изотропной фазе (χ_{is}), приведенных к одинаковой температуре, связана с магнитной анизотропией соотношением

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

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

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

здесь скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по всем углам θ , образуемым направлениями директоров \bar{n} с магнитным полем H .

Поскольку энергия домена W в магнитном поле пропорциональна $W \propto -\Delta\chi H^2 \cos^2 \theta$, то в полностью ориентированной системе (монодоменной образец) $P(H) = 1$

при $\Delta\chi > 0$, либо $P(H) = -1/2$ при $\Delta\chi < 0$; в изотропном (неориентированном) образце $P(H) = 0$.

Из приведенных пояснений следует, что для определения магнитной анизотропии $\Delta\chi$ требуется знание величины и знака параметра ориентационного порядка $P(H)$. При исследовании нематических жидких кристаллов, состоящих из органических молекул, не возникает особых трудностей, поскольку обычно знак $\Delta\chi$ известен заранее, а параметр порядка $P(H)$ принимает одно из своих предельных значений. Для парамагнитных металломезогенов часто неизвестны ни знак $\Delta\chi$, ни параметр порядка. Знак $\Delta\chi$ (направление директора относительно магнитного поля) определяется независимыми экспериментами, например, из результатов рентгенофазового анализа ориентированных магнитным полем образцов [23, 32], методами ЭПР внедренных зондов [24] и двойного магнитного лучепреломления [16]. Что касается величины $P(H)$, то определить ее в смектической фазе лантаноидов трудно, поэтому поступают так: полученные из (1) величины $\Delta\chi$ принимают за минимальные ($\Delta\chi_{min}$), т.е. не соответствующими полной ориентации образца и зависящими в некоторой степени от условий эксперимента (скорости охлаждения образца, формы контейнера). При этом следует ожидать, что в мезофазах с меньшей вязкостью измеренные значения $\Delta\chi_{min}$ приближаются к истинным значениям $\Delta\chi$. Таковыми среди исследованных нами жидкокристаллических соединений являются, по-видимому, комплексы с фторсодержащими анионами (L^+)₃Ln(R_(F)SO₄)₃ (рис. 3).

Как следует из представленной диаграммы, значения анизотропии магнитной восприимчивости некоторых лантаноидных мезофаз превышают в несколько сотен раз анизотропию обычных диамагнитных и парамагнитных (с 3d-ионами) жидких кристаллов.

Сравнительно низкая вязкость смектических мезофаз лантаноидов с алкилсульфатным и фторзамещенным противоионами подтверждается самим ходом ориентационного процесса, непрерывно продолжающегося при охлаждении мезофазы (рис. 4) в отличие от аналогичных соединений с противоионом NO₃⁻, для которых ориентационный процесс происходит лишь в узком температурном интервале в окрестности фазового перехода «изотропная фаза—смектическая фаза».

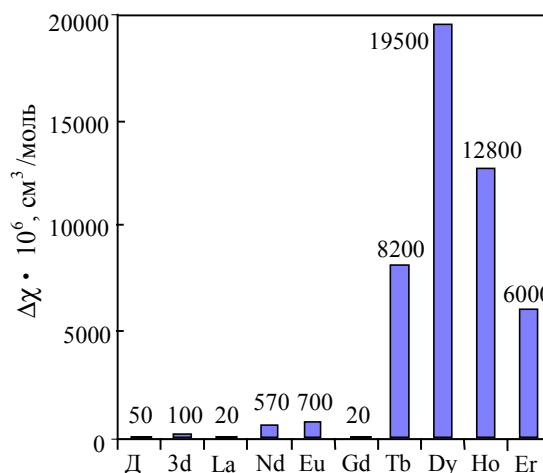


Рис. 3. Величины анизотропии магнитной восприимчивости диамагнитных (D), парамагнитных (3d) жидких кристаллов и лантаноидных (4f) мезофаз с фторсодержащими анионами

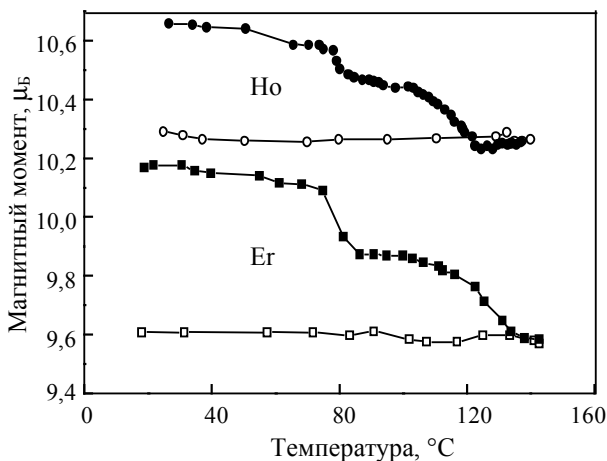


Рис. 4. Температурные зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{эф}$ мезогенных комплексов $L_3Ln[(CF_2)_6CH_2OSO_3]_3$, Ln = Ho, Er

○, ● — циклы нагревания, □, ■ — охлаждения.

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

Таблица

Температуры фазовых переходов «кристаллическая фаза—смектическая фаза» [Cr—S] и «смектическая фаза—изотропная фаза» [I—S] и магнитная анизотропия мезогенных комплексов $L_3Ln(C_nH_{2n+1}OSO_3)_3$

Комплекс		Температура перехода, °С		$\Delta\chi_{min} \cdot 10^6$, $см^3/моль$
Ln	n	[Cr—S]	[I—S]	
Tb	2	44	84	-2300
	8	45	85	-2900
	10	56	71	-3100
	18	55	70	-3400
Er	2	69	129	3700
	8	71	95	3150
	18	56	73	1000

Характер изменения величин и относительных знаков анизотропии магнитной восприимчивости мезофаз двух серий лантаноидных комплексов с противоионами $C_{12}H_{25}OSO_3^-$ (рис. 5) и NO_3^- в основном соответствует предсказываемому теорией магнитной анизотропии изоструктурной серии лантаноидных комплексов Блини [33], адаптированной на мезофазы этих соединений. При этом следует учесть, что теоретические значения анизотропии получены с использованием упрощенного однопараметрического приближения, при котором выбирается единый для всего ряда параметр, характеризующий силу кристаллического поля. Для проведения более строгих теоретических расчетов, учитывающих полный потенциал кристаллического поля и вклады от возбуж-

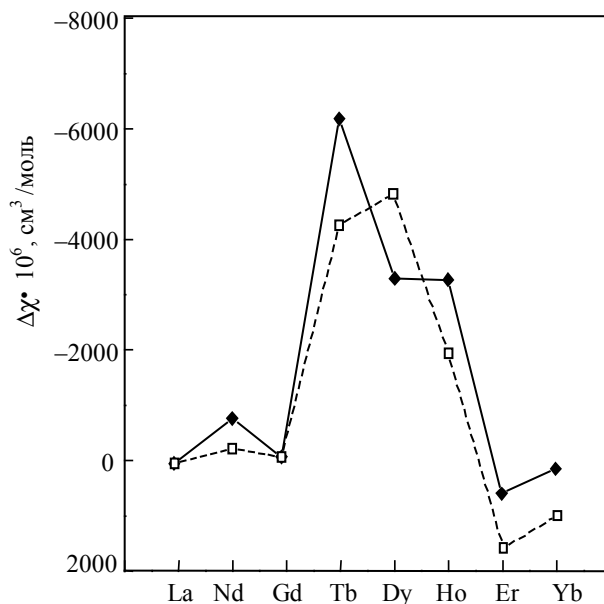


Рис. 5. Анизотропии магнитной восприимчивости жидких кристаллов на основе лантаноидных комплексов $L_3Ln[C_{12}H_{25}OSO_3]_3$:

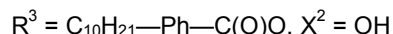
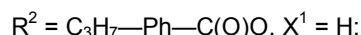
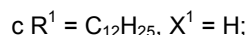
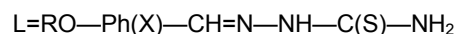
◆ — эксперимент, □ — теория

денных состояний, требуются точные рентгеноструктурные данные.

В ходе выполнения проекта были обнаружены необычные спиновые и электрические свойства жидкокристаллической фазы комплекса $LCrCl_3$, где L — азоциклический лиганд. Они свидетельствуют о наличии мягкой моды в спектре коллективных колебаний и связаны, по-видимому, с переходом системы из параэлектрического в дипольно-упорядоченное состояние [34]. В этой системе обнаружен при низкой температуре магнитоэлектрический эффект нового типа, заключающийся в увеличении на 50% магнитного момента в температурном интервале 4,2—9,5 К при охлаждении системы [35].

Мезогенный комплекс железа со спин-переменными свойствами

Известно, что тиосемикарбазоны являются подходящим лигандом для создания комплексов Fe^{III} , обладающих спин-переменными свойствами [36]. Некоторые производные тиосемикарбазона



как оказалось, проявляют нематический мезоморфизм. Комплекс $FeCl_2L$ с заместителями R^2, X^2 в лиганде L обладает смектической фазой, но не проявляет спин-переменных свойств. Комплекс состава $Na[FeL_2]$, где в L $R^1 = C_{12}H_{25}, X^2 = OH$, проявляет спин-переменные свойства, но не образует жидкокристаллическую фазу. Поиск синтез тиосемикарбазонных комплексов железа с желаемыми свойствами в настоящее время продолжается.

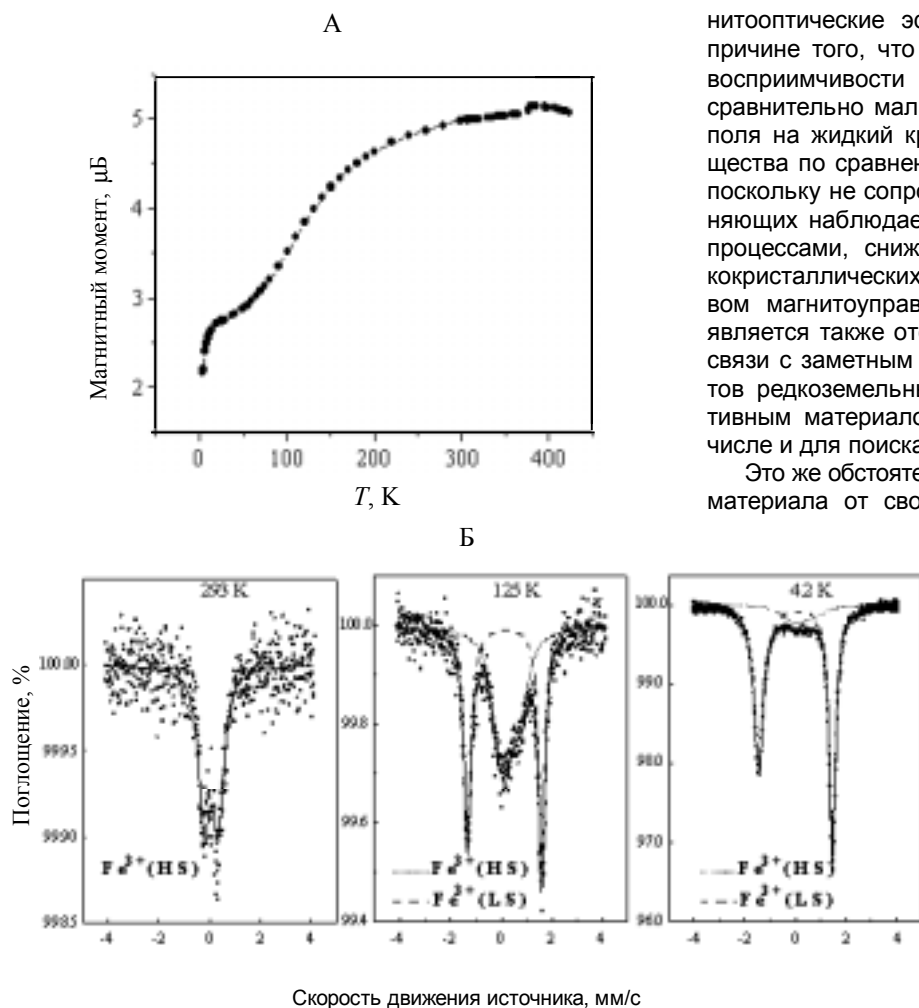
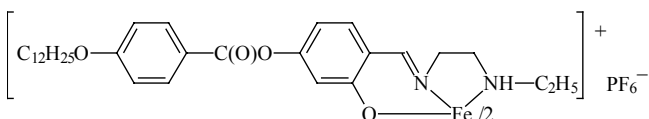


Рис. 6. Температурная зависимость магнитного момента комплекса $[\text{Fe}(\text{RSalen})_2]^+\text{PF}_6^-$ (А) и мессбауэровские спектры комплекса $^{57}\text{Fe}^{\text{III}}$ при температурах 293, 125 и 4,2 К (Б)

Успех был достигнут в результате синтеза комплекса $[\text{Fe}(\text{RSalen})_2]^+\text{PF}_6^-$ [37]



Это первый полученный комплекс, который проявляет как жидкокристаллические свойства (смектическая А фаза в интервале температур 115—146 °С), так и спин-переменные (рис. 6). Ряд особенностей, наблюдаемых в поведении магнитной восприимчивости жидкокристаллической фазы, а также влияние методов синтеза на характер спиновых переходов еще требует дополнительных исследований.

Заключение

Создание жидких кристаллов на основе комплексов лантаноидов, обладающих увеличенной более чем на два порядка магнитной анизотропией и существенно более низкой температурой фазовых переходов и вязкостью, несомненно служит стимулом развития магнитооптики жидких кристаллов. В отличие от достаточно хорошо изученной электрооптики жидких кристаллов их маг-

нитооптические эффекты исследованы еще слабо по причине того, что величины анизотропий диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi$ диамагнитных жидких кристаллов сравнительно малы. Вместе с тем, действие магнитного поля на жидкий кристалл имеет определенные преимущества по сравнению с действием электрического поля, поскольку не сопровождается током ионов, часто осложняющих наблюдаемые эффекты, и электрохимическими процессами, снижающими долговечность работы жидкокристаллических ячеек. Технологическим преимуществом магнитоуправляемых жидкокристаллических ячеек является также отсутствие токопроводящих покрытий. В связи с заметным усилением магнитооптических эффектов редкоземельные мезогены можно считать перспективным материалом для научных исследований, в том числе и для поиска новых магнитооптических эффектов.

Это же обстоятельство (меньшие требования к очистке материала от свободных ионов) играет существенную роль при практическом использовании магнитного поля для управления жидким кристаллом. Для мезофаз с большой магнитной анизотропией магнитное поле может служить также дополнительным (к электрическому) каналом управления, для создания, в частности, двухосного ориентационного порядка. Магнитные мезофазы на основе комплексов лантаноидов могут быть использованы для визуализации магнитных полей различных поверхностей, т.е. для целей магнитной дефектоскопии. Однако остается пока нереализованной важная задача — создание мезогенных лантаноидов, обладающих менее вязкой нематической фазой.

Особое значение имеет синтез первого комплекса, сочетающего жидкокристаллические свойства со свойством изменять спиновое состояние в зависимости от температуры. Исследование таких систем позволит, вследствие чувствительности спинового состояния к межмолекулярным взаимодействиям, более глубоко понять природу жидкокристаллического состояния, а также детализировать механизмы кооперативных спиновых переходов. Дальнейшие усилия могут привести к использованию таких систем в устройствах записи и хранения информации.

Авторы и все участниками выполнения проекта благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты № 96-03-32725 и № 99-03-32716) за поддержку этой работы, обеспечившей приобретение реактивов, необходимых для синтеза, оборудования и вычислительной техники для измерения ЭПР и магнитной восприимчивости при гелиевых температурах, а также доступ к центрам коллективного пользования рентгеноструктурных и ЯМР измерений, и возможность нашего участия в российских и зарубежных конференциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Giroud-Godquin A.M., Maitlis P.M.* *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1991, v. 30, p. 375.
2. *Hudson S.A., Maitlis P.* *Chem. Rev.*, 1993, v. 93, p. 861.
3. *Bruce D.W.* In: *Inorganic Materials*. Eds. D.W. Bruce, D.O' Hare, Chichester, England, 1992, p. 405.
4. *Полищук А.П., Тимофеева Т.В.* *Успехи химии*, 1993, т. 62, вып. 4, с. 318.
5. *Metallomesogens: synthesis, properties, and applications*. Ed. J.L. Serrano. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1996.
6. *Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г., Иванова Г.И., Ягфарова Л.М.* Докл. АН СССР, 1984, т. 276, № 1, с. 126.
7. *Галяметдинов Ю.Г., Закиева Д.З., Овчинников И.В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, № 2, с. 491.
8. *Галяметдинов Ю.Г., Иванова Г.И., Овчинников И.В.* Ж. общ. химии, 1984, т. 54, вып. 12, с. 2796.
9. *Галяметдинов Ю.Г., Бикчантаев И.Г., Овчинников И.В.* Там же, 1988, т. 58, вып. 6, с. 1326.
10. *Галяметдинов Ю.Г., Иванова Г.И., Овчинников И.В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1989, № 8, с. 1931.
11. *Галяметдинов Ю.Г., Кадкин О.Н., Овчинников И.В.* Там же, 1992, № 2, с. 402.
12. *Овчинников И.В., Бикчантаев И.Г., Галяметдинов Ю.Г.* В кн: *Радиоспектроскопия конденсированных сред*. М.: Наука, 1990, с. 61.
13. *Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г., Бикчантаев И.Г.* Изв. АН СССР. Сер. физ., 1989, т. 53, № 10, с. 1870.
14. *Галяметдинов Ю.Г., Иванова Г.И., Овчинников И.В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1991, № 5, с. 1232.
15. *Харитоновна О.А., Просвирин А.В., Галяметдинов Ю.Г., Овчинников И.В.* Там же, 1996, № 9, с. 2331.
16. *Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г., Просвирин А.В.* Изв. АН. Сер. хим., 1995, № 4, с. 787.
17. *Галяметдинов Ю.Г., Атанассопоуло М., Хаазе В., Овчинников И.В.* Коорд. химия, 1995, т. 21, № 9, с. 751.
18. *Bikchantaev I., Galyametdinov Yu., Kharitonova O.* e. a. *Liquid Crystals*, 1996, v. 20, № 4, p. 489.
19. *Galyametdinov Yu., Athanassopoulou M., Griesar K.* e. a. *Chem. Mat.*, 1996, № 8, p. 922.
20. *Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г.* Тр. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 1998, с. 230.
21. *Галяметдинов Ю.Г., Иванова Г.И., Овчинников И.В. и др.* Изв. АН. Сер. хим., 1999, № 2, с. 387.
22. *Малыхина Л.В., Просвирин А.В., Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г.* В сб.: *Структура и динамика молекулярных систем*. Йошкар—Ола—Казань—Москва, 2000, с. 134.
23. *Малыхина Л.В., Просвирин А.В., Хаазе В., Галяметдинов Ю.Г.* Изв. АН. Сер. хим., 2001, № 1, с. 132.
24. *Binnemans K., Galyametdinov Yu., Deun R.* e. a. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, v. 122, № 18, p. 4335.
25. *Туранов А.Н., Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г. и др.* Изв. АН. Сер. хим., 1999, № 4, с. 694.
26. *Turanov A., Goncharov V., Galyametdinov Yu., Ovchinnikov I., Bruce D.W.* Abstr. 6th Int. symp. on metallomesogens. June 10—13, 1999, Rotenburg a.d. Fulda, Germany, O14.
27. *Galyametdinov Yu., Turanov A., Ovchinnikov I.* e. a. Abstracts, Chemistry and characterization of mesophase materials, 17—19 September, 2000, Bayreuth, Germany, P20.
28. *Гончаров В.А., Туранов А.Н.* Приборы и техника эксперимента, 1998, № 4, с. 145.
29. *Туранов А., Овчинников И., Галяметдинов Ю. и др.* Тез. I Науч. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского гос. ун-та, 20—21 октября, 2000, Казань, с48.
30. *Ovchinnikov I., Prosvirin A., Turanov A.* Abstr. Eur. conf. on liquid crystals, April 25—30, 1999, Hersonissos, Crete, Greece, P1-098.
31. *Turanov A., Ovchinnikov I., Galyametdinov Yu., Bruce D.* *Liquid Crystals*, 2001, v. 28, № 6, p. 845.
32. *Barbera J., Levelut A.M., Marcos M.* e. a. *Liquid Crystals*, 1991, v. 10, № 1, p. 119.
33. *Bleaney B. J.* *Magn. Res.*, 1972, v. 8, p. 91.
34. *Домрачева Н.Е., Овчинников И.В., Туранов А. и др.* Физ. твердого тела, 2001, т. 43, № 6, с. 1145.
35. *Domracheva N.E., Ovchinnikov I.V., Turanov A., Lattermann G.* Magnetoelectric effect in the paramagnetic chromium (III) mesogen. 7th Int. Symp. on Metallomesogens, June 6—9, 2001, Nagano, Japan, O18, p. 71—72.
36. *Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В.* Комплексы переходных металлов с гидразонами: физико-химические свойства и строение. М.: Наука, 1990.
37. *Galyametdinov Yu., Prosvirin A., Ovchinnikov I.* e. a. Abstr. Chemistry and characterization of mesophase materials, 17—19 September, 2000, Bayreuth, Germany, P22.