

УДК 532.783

О. Б. Акопова, Н. М. Логачева*, И. Н. Сенчихин*, М. Р. Киселев*, В. Е. Баулин,
А. Ю. Цивадзе***

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕЗОМОРФИЗМА, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ДИСКОТИЧЕСКИХ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ**

**PREDICTION OF MESOMORPHISM, SYNTHESIS AND STUDIES
OF DISC-LIKE CROWN-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINES**

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов,
153025 Иваново, ул. Ермака 39. E-mail: akopov@dsn.ru

* Учреждение Российской академии наук Институт физической химии
и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

** Учреждение Российской академии наук Институт физиологически
активных веществ РАН

Проведен расчет и анализ молекулярных параметров (MP) металлокомплексов (Cu, Cd, Co, La, Lu, Ru и Y) фталоцианина, включающих краун-эфирные фрагменты. Установлено, что данные комплексы склонны к образованию мезофаз, присущих дискотическим мезогенам. Выполнен синтез трех (Cu, Cd и Co) из семи металлокомплексов и изучен термотропный мезоморфизм индивидуальных соединений и их смесей с хиральным нематическим жидким кристаллом дифенилатом холестерина. У фталоцианинатов меди и кобальта обнаружен латентный мезоморфизм. Найдена 83 % сходимость результатов прогноза с экспериментальными данными.

Calculation and analysis of molecular parameters (MP) phthalocyanine metal complexes (Cu, Cd, Co, La, Lu, Ru and Y), including crown ether fragments was carried out. It is established, that the given complexes are inclined to mesomorphism inherent to disc-like mesogenes.

Three (Cu, Cd and Co) from seven metal complexes are synthesized and thermotropic mesomorphism of individual compounds and their mixes with chiral nematic cholesterol diphenylate has been investigated. It was revealed, that copper and cobalt phthalocyanines possess latent mesomorphism. Convergence of prognostication results with experimental data amount to 83 %.

Ключевые слова: прогнозирование мезоморфизма, синтез, дискотические мезогены, латентный мезоморфизм, смеси с хиральным мезогеном, краун-эфир, фталоцианинаты металлов.

Key words: prognostication of mesomorphism, synthesis, disc-like mesogens, latent mesomorphism, mixes with chiral mesogen, crown ethers, metals phthalocyaninates.

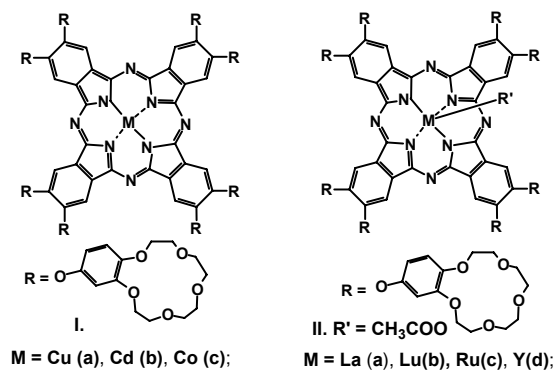


Введение

Поиск новых полифункциональных жидкокристаллических материалов требует конструирования определенных молекулярных структур, включающих функциональные группы или отдельные фрагменты, придающие мезогену особые свойства. Такими фрагментами могут служить краун-эфиры, которые в силу своего строения имеют широкий спектр областей применения: органический синтез, химия ВМС, аналитическая химия, биохимия, биофизика и пр. [1, 2].

Для нас представляло интерес провести конструирование производных фталоцианина с фрагментами краун-эфиров, выполнить для них прогноз мезоморфизма, синтезировать ряд соединений данного строения

и исследовать возможность формирования ими колончатых и нематических мезофаз. Исследуемые объекты являются полифункциональными материалами, способными самоорганизовываться на наноуровне и создавать различные каналы проводимости, необходимые при разработке наноприборов нового поколения. В литературе описано всего несколько мезогенных соединений подобного строения [3, 4], включая нашу работу [5], в которой проведено конструирование, выпол-



нен прогноз мезоморфизма и осуществлен синтез металлокомплексов типа I с катионами Ni^{2+} и Zn^{2+} , а также их безметалльного аналога. Синтез и исследование их мезоморфизма показали хорошую сходимость результатов прогноза с экспериментальными данными. Было установлено, что рассматриваемые в [5] соединения обладают высокотемпературными энантиотропными мезофазами, характерными для дискотических мезогенов (ДМ). В настоящей работе рассмотрена другая серия производных фталоцианина типа I, II. Прогноз мезоморфизма у них выполнен по предложенной нами методике, описанной в [4, 6] и используемой в работах [5 – 8]. Были рассчитаны и проанализированы количественные молекулярные параметры (MP): K , K_c , K_p , K_s , K_{ar} , M_m , M_r , которые сравнивались со значениями MP классификационного ряда: K 2,0 – 8,5; K_c 1,0 – 2,6; K_p 0,2 – 0,7; K_s 0,25 – 1,00; K_{ar} 0,08 – 0,45; M_m 0,3 – 0,8; M_r 0,15 – 0,80 (для выделения класса ДМ) (1а); $M_m' = 0,9 – 2,3$ (для выделения подкласса N_D или N_{col} в классе ДМ) (1 б).

Параметры K , K_c , K_p характеризуют анизотрию молекулы в целом и отдельных ее частей, параметр K_s – степень замещенности центрального фрагмента периферийными заместителями, K_{ar} – учитывает плотность упаковки периферийных заместителей, а параметры M_m , M_r – соотношение масс центрального фрагмента и периферийных заместителей, в последнем случае с учетом их количества. Подробное описание и расчетные формулы MP приведены в работах [4, 8]. Геометрические размеры, необходимые для расчета MP, были определены из моделей молекулярных структур соединений (I, II), построенных и оптимизированных методом молекулярной механики с помощью программы *HyperChem* (Ver. Pro 6.0). В качестве примера на рис. 1 показана модель одной из таких структур. При прогнозировании нематического мезоморфизма у рассматриваемой серии соединений в центральное ядро были включены все «жесткие» фрагменты молекулы [9], учитывая прилегающие к ним атомы кислорода (на рис. 1 ограничено кривой а).

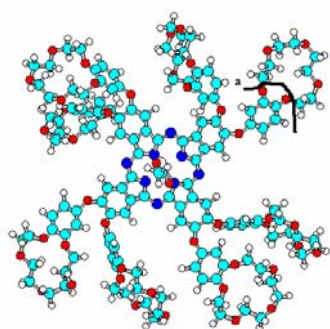


Рис. 1. Пример оптимизированной молекулярной структуры производного фталоцианина (II а) в одной из устойчивых конформаций. $E_{\text{опт.}} = 308,11$ ккал/моль. Кривой (а) ограничены атомы кислорода краун-эфирной группировки, которые включены в центральный фрагмент для расчета параметра M_m' .

Расчет MP выполнен с привлечением оригинальной программы (рис. 2) [8].

Бибблиография	ГИПОТЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА.		Мезоморфизм:	Да
Название соединения	Октакраунзамещенный фталоцианин меди		Выполнить расчет	
Краткое обозначение	Pc-(O-БК-15Cr5)-Cu-N.hin			
Брутто формула	C144H162N8O48Cu1; E = 309.36 ккал/моль			
Брутто формула ядра	Me	1290.6812		
Брутто периферии	Mr	1673.7550		
Длина центра - Ic	Mm	0.7711		
Ширина центра - bc	Ml	0.3856		
Длина периферии - lp	Ks	0.5000		
Толщина молекулы - s	Ke	1.1582		
Lm	Kp	0.6249		
N	K	2.3035		
Nmax	Kar	0.3263		
N(pi+n)c	Ke			
N(pi+n)p				

Рис. 2. Пример расчета MP оптимизированной модели и прогноз мезоморфизма соединения 2,3,9,10,16,17,23,24-окта-[4'-бензо-15-краун-5)-окси]-фталоцианината меди (Ia) с помощью программы *Chem-Card*

В табл. 1 сведены расчетные значения MP металлокомплексов окта-(бензо-15-краун-5)замещенных производных фталоцианина (I, II). Как видно из данных табл. 1, сконструированные нами производные фталоцианина (I a – c, II a – d) по прогнозу способны формировать надмолекулярные упаковки, характерные для дискотических мезогенов (DM), в том числе и нематические.

Таблица 1

Молекулярные параметры и прогноз мезоморфизма соединений серии (I, II)

№ п/п	Соединение	E , ккал /моль	K	K_p	K_{ar}	M_m	P_M	M_m'	P_N	Ξ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	I a	309,36	2,30	0,62	0,400	0,33	+	1,00	+	+
2	I b	309,62	2,29	0,70	0,374	0,32	+	1,20	+	+
3	I c	313,37	2,35	0,69	0,360	0,35	+	1,24	+	-
4	II a	308,11	2,28	0,69	0,380	0,38	+	1,20	+	?
5	II b	314,02	2,32	0,69	0,378	0,32	+	1,18	+	?
6	II c	319,64	2,35	0,69	0,363	0,36	+	1,25	+	?
7	II d	310,97	2,28	0,69	0,377	0,36	+	1,70	+	?



Примечание: $K_c = 1,00 - 1,16$, $M_r = 0,15 - 0,18$ (для всей серии соединений); P_M – прогноз общего мезоморфизма (колончатый + нематический); P_N – прогноз N_D и N_{Col} – мезоморфизма. Серым цветом выделены соединения, синтезированные нами. Э – экспериментальные данные; * – латентный мезоморфизм, идентифицирован при исследовании смесей с дифенилатом холестерина; ? – эксперимент не проводился

С целью проверки результатов прогноза выполнен синтез соединений **I a – c** (схема 1). Синтез 4,5-бис-[4'-(бензо-15-краун-5)-окси]-1,2-дициано-бензола (**II**) осуществляли по аналогии со стандартной процедурой функционализации 4,5-дихлор-фталодинитрила, описанной в [10]. Фталоцианинаты (**I a, c**) получали темплатным методом, сплавливая полупродукт **II** с соответствующими ацетатами металлов. Конечный продукт обрабатывали в аппарате Сокслета хлороформом, который затем упаривали до небольшого объема с помощью роторного вакуумного испарителя и наносили на колонку, заполненную нейтральным оксидом алюминия. Элюировали смесью хлороформа с метанолом. Фталоцианинаты **I b** темплатным методом синтезировать не удалось, поэтому для его синтеза нами был применен метод прямого взаимодействия фталоцианина **III** с ацетатом кадмия в среде о-дихлорбензола в присутствии депротонирующего агента – 1,8-диазабисцикло[5,4,0]ундец-7-ена (DBU). Подробные методики синтеза соединений (**I a – c**), а также **III** приведены в конце статьи.

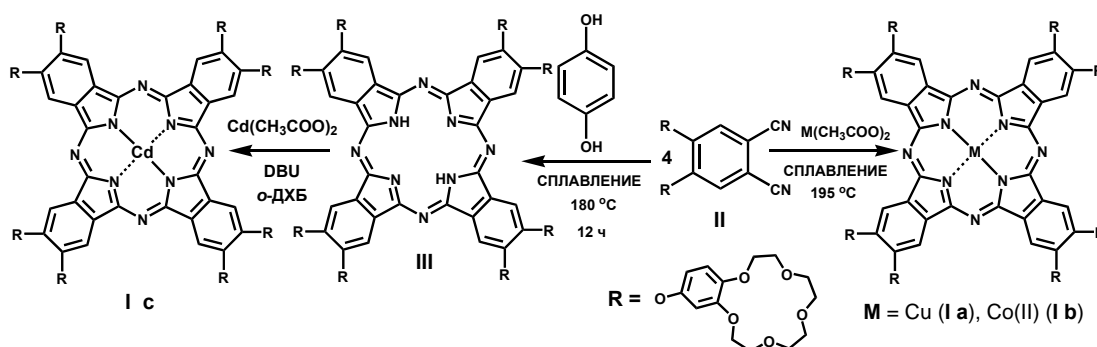


Схема 1

Для подтверждения строения синтезированных соединений фиксировались их электронные спектры поглощения, а также MALDI-TOF масс-спектры, которые приведены в конце каждой из методик синтеза.

Мезоморфизм синтезированных производных фталоцианина (**I a – c**) изучен с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, рис. 3), поляризационного микроскопического анализа (ПМА) (табл. 2, рис. 4) и опытов по смешиваемости с известными мезогенами (рис. 5).

Исследование образцов (**I a – c**) с помощью ДСК (рис. 3) и термогравиметрического анализа (ТГА) показало, что фталоцианинаты кадмия (**I b**) при нагревании уже при температуре 180 °С начинает разлагаться, полная его деструкция наступает при $T = 304$ °С, при этом на кривой ДСК пиков фазовых переходов не обнаружено. Термомикроскопические наблюдения данного образца свидетельствуют об отсутствии у него мезофазы, по-видимому, в силу его ранней деструкции (разлагается, минуя стадию плавления). У двух других комплексов (**I a** и **I c**) на кривых ДСК наблюдается два пика, один из которых низкотемпературный слабый экзотермический в интервале 200 – 240 °С, другой достаточно сильный и острый эндотермический пик около 300 °С (например, рис. 3). Термогравиметрические кривые показывают, что деструкция данных комплексов происходит при $T = 340$ °С (для **I a**) и при $T = 357$ °С (для **I c**), т. е. значительно выше их температуры плавления (табл. 2). Первый экзотермический пик, который наблюдается на кривой ДСК без потери веса образца, возможно, связан с его растекловыванием, а второй пик – с плавлением образца и дальнейшей его деструкцией.



негеометрические, похожие на текстуры, наблюдаемые обычно у многих производных фталоцианина и их смесей [4].

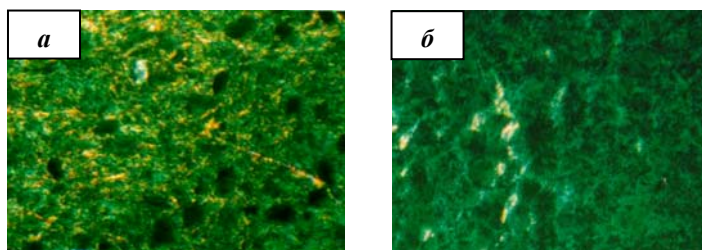


Рис. 4. Текстуры контактных препаратов смесей комплекса меди (I а) с хиральным нематиком DCh при охлаждении (а) и комплекса кобальта (I с) с DCh при нагреве (б), поляризаторы скрещены, $\times 160$: а – $T = 212\text{ }^\circ\text{C}$; б – $T = 285\text{ }^\circ\text{C}$.

Методами поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии в цикле нагрева были изучены также смеси различной концентрации фталоцианината меди (I а) с DCh. Полученные зависимости температур фазовых переходов от концентрации компонентов в смеси приведены в виде фрагмента фазовой диаграммы на рис. 5. Здесь следует отметить, что термополяризационные наблюдения и фотографирование образцов, как правило, не дают однозначной информации о типе диаграммы из-за отсутствия точек линии солидуса [16]. Но поскольку нашей задачей было установление виртуальной температуры просветления и латентного мезоморфизма у фталоцианината меди (I а), а не получение полной фазовой диаграммы и изучение вопросов химического взаимодействия, то мы ограничились построением только ее части.

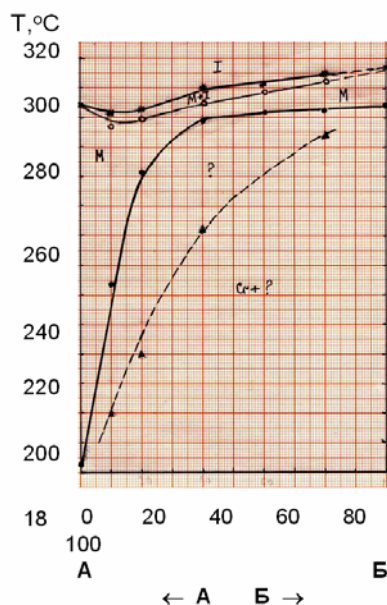
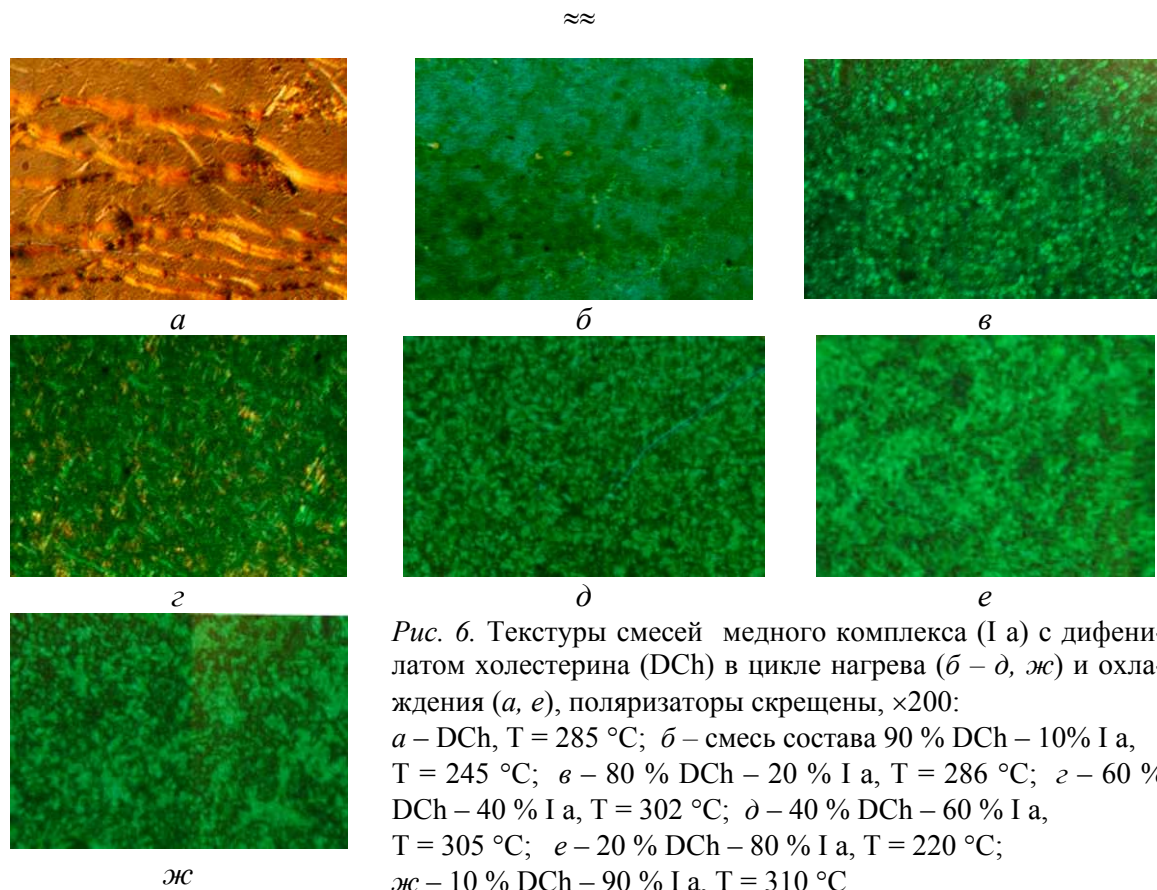


Рис. 5. Фрагмент фазовой диаграммы системы дифенилат холестерина (А) – фталоцианинат меди (Б). Измерения проведены при нагревании.

Cr_1 – кристалл, ? – тип фазы не установлен, М – мезофаза, I – изотропная жидкость, М + I – двухфазный район

Наличие мезофазной области подтверждается кривыми ДСК, которые снимались для каждого состава смеси. Текстуры чистого образца DCh и его смесей с (I а) свидетельствуют о наличии мезоморфизма у них во всем диапазоне концентраций (рис. 6). Основываясь на данных фрагмента фазовой диаграммы (рис. 5), мы смогли определить латентную мезофазную область фталоцианината меди (I а), которая распространяется от 304 до $\sim 317\text{ }^\circ\text{C}$. Область, обозначенная на диаграмме знаком вопроса, возможно, связана с полиморфизмом исследуемой системы.



Таким образом, данные по положительному прогнозу мезоморфизма способствовали поиску нами у синтезированных фталоцианинатов металлов жидкокристаллических свойств, которые были выявлены как латентные у двух металлокомплексов (I а) и (I с) по их смешиваемости с хиральным нематическим жидким кристаллом DCh. Стабилизации жидкокристаллического состояния данных комплексов, возможно, удастся добиться за счет получения ионных (Na^+ , K^+) комплексов с краун-эфирными фрагментами фталоцианината, а также за счет понижения температуры плавления краун-эфира модификацией периферии молекулы.

Результаты проведенных исследований показали хорошее согласие экспериментальных данных с результатами прогноза (табл. 2). С учетом обнаруженных скрытых фазовых переходов в мезофазу у производных фталоцианина (I а) и (I с) совпадение данных прогноза с экспериментом находится на уровне 83 % (колонки 7, 8 табл. 1).

Экспериментальная часть

Исследованием мезоморфного поведения металлокомплексов выполнялось с помощью термполяризационной микроскопии (микроскоп МИН-8 с нагревательным столиком оригинальной конструкции) и дифференциально сканирующей калориметрии на приборе DSC Q100 V9.6 Build 290.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ-областях регистрировали на спектрофотометре Cary-100 фирмы Varian в прямоугольных кварцевых кюветах толщиной 10 мм.

MALDI-TOF масс-спектры получены на масс-спектрометре Ultraflex фирмы Bruker Daltonics в режиме положительных ионов с использованием рефлектомы с напряжением на мишени 20 мВ. В качестве матрицы использованы 2,5-дигидроксисбензойная и 4-гидроксикоричная кислоты.

Ниже приведены подробные методики синтеза и очистки соединений (**I а - с**).

2,3,9,10,16,17,23,24-окта-[(4'-бензо-15-краун-5)-окси]-фталоцианинат меди (Ia). 4,5-Бис-[4'-(бензо-15-краун-5)-окси]-1,2-дицианобензол (**II**) (150 мг, 0,217 ммоль) тщательно растирали с $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20,4 мг, 0,108 ммоль), смесь помещали в ампулу из толстого стекла, заполненную сухим аргоном, ампулу запаивали и выдерживали в металлической гильзе в сушильном шкафу при температуре 195 °С в течение 25 ч. После охлаждения ампулы из нее извлекали пек темно-зеленого цвета, который обрабатывали в экстракторе Сокслета хлороформом. Хлороформный раствор упаривали с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема 20 мл и остаток наносили на колонку с нейтральным оксидом алюминия (по Брокману, Acros Organics). Продукт выделяли элюированием смесью хлороформ: 2 % об. метанол. Основную фракцию упаривали досуха, продукт заливали холодным диэтиловым эфиром, отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили в пистолете Фишера 8 ч при 60 °С. Выход соединения (**I а**) составил 35,4 мг (22,3 % от теор.). Металлокомплекс – мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета, растворимый в хлороформе, хлористом метиле, ацетоне, ДМФА и ДМСО, не растворим в воде, гексане, диэтиловом эфире, бензоле, метаноле, этаноле, ИПС, при нагревании растворяется в 1-пентаноле. ЭСП в хлороформе: λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$.) 682 (5,39), 615 (4,68), 341 (4,99), 289 (5,03). Масс-спектр MALDI-TOF: $m/z = 2833,39$ (экспериментальное значение), 2833,97 (расчетное значение).

2,3,9,10,16,17,23,24-окта-[(4'-бензо-15-краун-5)-окси]-фталоцианинат кадмия (I b) получали двухстадийным методом. Сначала был синтезирован безметалльный **2,3,9,10,16,17,23,24-окта-[(4'-бензо-15-краун-5)-окси]-фталоцианин (III)**. Для этого полупродукт **II** (0,96 г, 1,40 ммоль) тщательно растирали в ступке с перекристаллизованным гидрохиноном (0,08 г, 0,71 ммоль), затем смесь помещали в ампулу из толстого стекла, заполненную сухим аргоном, ампулу запаивали и в металлической гильзе выдерживали в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 12 ч. После охлаждения из ампулы извлекали пек темно-зеленого цвета, который обрабатывали в экстракторе Сокслета хлороформом. Хлороформный раствор упаривали с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема 20 мл и остаток наносили на колонку с нейтральным оксидом алюминия (по Брокману, Acros Organics). Продукт выделяли элюированием смесью хлороформ: 1,25 % об. метанол. Основную фракцию упаривали досуха, продукт заливали холодным диэтиловым эфиром, отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили в пистолете Фишера 8 ч при 60 °С. Выход безметалльного производного фталоцианина (**III**) составил 0,66 г (68 % от теор.). Вещество представляет собой мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета, растворимо в тех же растворителях, как и металлокомплекс меди. ЭСП в хлороформе: λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$.) 704 (5,26), 669 (5,19), 641 (4,73), 607 (4,55), 343 (5,03), 290 (5,01). Масс-спектр MALDI-TOF: $m/z = 2773,30$ (экспериментальное значение), 2773,08 (расчетное значение).

На второй стадии к раствору (**III**) (100 мг, 0,036 ммоль) в 5 мл 1,2-ди-хлорбензола (о-ДХБ) добавляли $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (28,8 мг, 0,108 ммоль) и DBU (0,22 мл, 1,44 ммоль) – мольное соотношение реагентов 1 : 3 : 40. Реакцию проводили в токе сухого аргона в кипящем о-ДХБ (180 °С, сплав Вуда) в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Реакционную массу отфильтровывали от избытка соли кадмия и к фильтрату приливали 5 мл хлороформа. Целевой продукт **I b** выделяли из раствора путем высаживания избытком диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром. После переосаждения из диэтилового эфира получали 103,9

=====

≈≈

мг **I б**, выход количественный. Металлокомплекс темно-зеленого цвета, растворим в тех же растворителях, как и металлокомплекс меди. ЭСП в хлороформе: λ_{\max} , нм ($\lg \epsilon$.) 689 (5,22), 621 (4,44), 364 (4,76), 288 (4,74). Масс-спектр MALDI-TOF: m/z = 2882,61 (экспериментальное значение), 2882,94 (расчетное значение).

2,3,9,10,16,17,23,24-окта-[(4'-бензо-15-краун-5)-окси]-фталоцианинат

кобальта (I с). Синтез и очистку (**I с**) проводили аналогично (**I а**). Выход соединения (**I с**) составил 19,5 % от теор. Металлокомплекс темно-зеленого цвета, растворим в тех же растворителях, как и металлокомплекс меди. ЭСП в хлороформе: λ_{\max} , нм ($\lg \epsilon$.) 678 (5,36), 610 (4,68), 321 (5,04), 301 (5,03). Масс-спектр MALDI-TOF: m/z = 2827,32 (экспериментальное значение), 2827,96 (расчетное значение).

Заключение

Проведен расчет и анализ *MP* металлокомплексов (Cu, Cd, Co, La, Lu, Ru и Y) фталоцианина, включающих краун-эфирные фрагменты. Установлено, что данные комплексы склонны к мезофазообразованию, присутствующему дискотическим мезогенам.

Выполнен синтез трех (Cu, Cd и Co) из семи металлокомплексов и изучен термотропный мезоморфизм индивидуальных соединений и их смесей с хиральным немагнитическим жидким кристаллом дифенилатом холестерина.

Обнаружено, что индивидуальные соединения при нагреве не формируют мезофаз, а при охлаждении не могут быть исследованы из-за невозможности перевода их в изотропное состояние, вследствие деструкции образцов.

Изучение смесей металлокомплексов меди и кобальта с мезогенным дифенилатом холестерина позволило выявить у них латентный мезоморфизм. Построение фрагмента фазовой диаграммы для смесей DCh + (**I а**) и экстраполяция кривой фазового перехода **M+I / I** на 100 %-ное содержание в смеси фталоцианината меди дают возможность установить интервал существования латентной мезофазы в 13 °С.

Найдена 83 %-ная сходимости результатов прогноза с экспериментальными данными.

Работа поддержана грантом «Развитие механизмов интеграции учебного и научного процесса в области наноматериалов» РНП.2.2.1.1.7280, а также РФФИ, грант № 06-03-32588а («Новые макроциклические соединения для прогнозируемых супрамолекулярных устройств и машин») и целевыми Программами Президиума РАН (Пр. № 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов», Пр. № 8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

Список литературы

1. Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир, 1986. 363 с.
2. Аконова О. Б. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 1625 – 1643.
3. Thordarson P., Nolte R. J. M., Rowan A. E. // The Porphyrin Handbook / Ed. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard. Elsevier Science (USA). 2003 Chapter 18. P. 281 – 300.
4. Усольцева Н. В., Аконова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / Под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.

~~~~~

≈≈

5. Аконова О. Б., Логачева Н. М., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // ЖОХ. 2008. Т. 78. № 11. С. 1885 – 1890.
6. Аконова О. Б., Фролова Т. В., Котович Л. Н. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 2. С. 273 – 279.
7. Аконова О. Б. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2. С. 21 – 27.
8. Акопов Д. А., Аконова О. Б. // ЖСХ. 2002. Т. 43. № 6. С. 1139 – 1141.
9. Земцова О. В., Аконова О. Б., Усольцева Н. В. // ЖСХ. 2002. Т. 43. № 6. С. 1142 – 1146.
10. Wohrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A. A. // Synthesis. 1993. P. 194 – 196.
11. Ветрова З. П., Иванова Л. А., Карабанов Н. Т., Аконова О. Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 3. С. 154 – 157.
12. Аконова О. Б., Шабышев Л. С., Ветрова З. П., Карабанов Н. Т. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 2. С. 293 – 296.
13. Billard J., Sadashiva B. K. // Pramana. 1979. Vol. 13. № 3. P. 309 – 318.
14. Chandrasekhar S., Sadashiva B. K., Suresh K. A. et al. // J. Phys. 1979. Vol. 40. P. 120 – 124.
15. Бронникова А., Шабышева А., Смирнов А. // Жидкие кристаллы и их применение. Иваново: Иван. гос. ун-т, 1980. С. 140 – 146.
16. Молочко В. А., Пестов С. М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М.: ИПЦ МИТХТ, 2003. 240 с.

Поступила в редакцию 10.09.2008 г.