

УДК 547.571+532.783

В. А. Бурмистров, И. В. Новиков, В. В. Александрийский, О. И. Койфман

**ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОЙ 4-(2-S(+)-МЕТИЛБУТИЛОКСИ)БЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ НА МЕЗОМОРФНЫЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ
4-АЛКИЛОКСИ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ**

Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ макрогетероциклических соединений, Шереметевский пр., д. 7, 153000 Иваново, Россия.
E-mail: burmistrov@isuct.ru

Исследованы мезоморфные, оптические, диэлектрические и ориентационные свойства растворов 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойной кислоты в жидкокристаллической смеси алкоксицианобифенилов (CB-6). Методом поляризационной микроскопии измерены температуры просветления смесей. Показано стабилизирующее воздействие хирального допанта на термостабильность мезофазы. Установлено уменьшение оптической и диэлектрической анизотропии жидкокристаллических смесей при увеличении концентрации добавки, связанное со снижением параметра порядка и компенсацией дипольных моментов полярных мезогенов.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, хиральность, допанты, двулучепреломление, параметр порядка, диэлектрические свойства, водородная связь, диполь-дипольная ассоциация.

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.3.41

V. A. Burmistrov, I. V. Novikov, V. V. Aleksandriiskii, O. I. Koifman

**INFLUENCE OF CHIRAL 4-(2-S(+)-METHYLBUTYLOXY)BENZOIC ACID ON MESOMORPHIC,
DIELECTRIC AND OPTICAL PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALLINE MIXTURES BASED
ON 4-ALKYLOXY-4'-CYANOBIPHENYLS**

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute of Macrocyclic Compounds,
7 Sheremetievsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia. E-mail: burmistrov@isuct.ru

Mesomorphic, dielectric, optical and orientational properties of the 4-(2-S(+)-methylbutyloxy)benzoic acid solutions in liquid crystalline mixtures on the base of 4-alkyloxy-4'-cyanobiphenyls (CB-6) were studied. Clearing points of the mixtures were measured by polarizing microscopy. The stabilizing effect of the chiral dopant on the thermal stability of the mesophase is shown. The decrease in optical and dielectric anisotropy of the liquid crystalline mixtures under the rise of the dopant concentration was observed. This effect is associated with a decrease in the order parameter and compensation of dipole moments of polar mesogens.

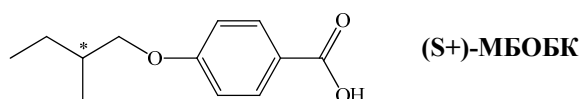
Key words: liquid crystals, chirality, dopants, birefringence, order parameter, dielectric properties, hydrogen bond, dipole-dipole association.

Введение

В последнее время для создания новых жидкокристаллических материалов все большее значение приобретает конструирование супрамолекулярных жидкокристаллических систем. Большой интерес вызывают смеси на основе каламитных жидких кристаллов с активными добавками как мезогенной, так и немезогенной природы, способных к образованию супермолекул с жидкокристаллическим растворителем, что позволяет существенно и целенаправленно изменять их мезоморфные и физико-химические свойства [1]. При этом свойства ЖК-материалов в значительной степени зависят от характера межмолекулярных взаимодействий компонентов [2]. Особенно необходимо отметить специфические взаимодействия (диполь-дипольные, образование водородных связей и др.) [1, 2], оказывающие заметное воздействие на ряд важных характеристик ЖК.

Особый интерес представляют ЖК-смеси с оптически активными хиральными добавками, позволяющие закручивать нематическую фазу и изменять электрооптические свойства жидкокристаллической матрицы [3]. При этом такие системы имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими холестериками: низкая вязкость, широкий температурный интервал, большое разнообразие композиций [4].

В представляемой работе изучено влияние оптически активной 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойной кислоты



на мезоморфные, диэлектрические и оптические свойства шестикомпонентной жидкокристаллической смеси (СВ-6) на основе 4-(*n*-алкилокси-4'-цианобифенилов ($n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$), которая обладает нематической фазой в довольно большом температурном интервале ($-10 - +72$ °С), имеет сравнительно большую диэлектрическую анизотропию ($\Delta\epsilon = 13,4$) и применяется на практике в устройствах отображения информации [5].

Эксперимент

Жидкокристаллическую смесь СВ-6 и растворы на ее основе готовили гравиметрически.

Массовая доля каждого компонента смеси СВ-6 составляла 16,67 %.

4-[(S)-2-метил-1-бутилокси]бензойная кислота ((S+)-МБОБК) синтезирована и очищена по методике [6]. Критериями достаточной чистоты используемых веществ служили отсутствие заметного расслаивания при нематико-изотропном фазовом переходе, отсутствие сигналов примесей в спектрах ЯМР ^1H . Содержание примесей в ЖК не превышало 0,3 %.

Температуры фазовых переходов СВ-6 и смесей с (S+)-МБОБК определялись методом термомикроскопии с использованием поляризационного микроскопа «Полам Р211» с термостолником, который позволял изменять скорость нагрева от 0,1 °С/мин до 3,5 °С/мин и работать в интервале температур (0–350 °С). Точность измерения температуры составляла $-0,1$ °С. Микроскоп был дополнительно снабжен кинокамерой, что позволяло снимать текстуры соединений и фиксировать фазовые переходы в динамике. Дополнительно температуры фазовых переходов контролировали при проведении других экспериментов: измерения диэлектрических постоянных и рефрактометрии.

Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 10 КГц с использованием прибора LCR-817 (INSTEK) в термостатируемой (с точностью 0,01 град.) плоскопараллельной ячейке с зазором между электродами 0,2 мм, помещенной в магнитное поле 0,2 Т. Измерения проводили при различных температурах параллельно ϵ_{\parallel} и перпендикулярно ϵ_{\perp} направлению магнитного поля. Погрешность определения ϵ не превышала 0,02.

Двулучепреломление измеряли рефрактометрическим способом. На термостатируемом рефрактометре *Abbe* непосредственно определяли показатели преломления обыкновенного луча $n_o = n_{\perp}$ в мезоморфном состоянии и изотропно-жидкой фазе (n_{is}) на длине волны 589 нм. Для ориентации образца поверхность призм рефрактометра предварительно натирали фильтровальной бумагой. Индекс рефракции необыкновенного луча $n_e = n_{\parallel}$ рассчитывали из соотношения для среднего значения: $n^2 = 1/3(n_e^2 + 2n_o^2)$, определяемого путем экстраполяции n_{is} в область нематической фазы. Погрешность определения двулучепреломления, рассчитанная статистическим способом, не превышала 1,0 %.

Результаты и их обсуждение

4-[(*S*)-2-метил-1-бутилокси]бензойная кислота является оптически-активным немезоморфным соединением с удельным оптическим вращением $+0,26^\circ$. Из данных, полученных методом поляризационной термомикроскопии следует, что (*S*)-МБОБК имеет две кристалли-

ческие модификации (рис. 1, *a*). Переход одной кристаллической фазы в другую происходит при разных температурах и зависит от скорости охлаждения образца. Переход из кристаллической фазы в изотропную жидкость наблюдается в некотором интервале температур: при нагревании от 99,5 до 102,5 °С, при охлаждении от 100,1 до 96,8 °С.

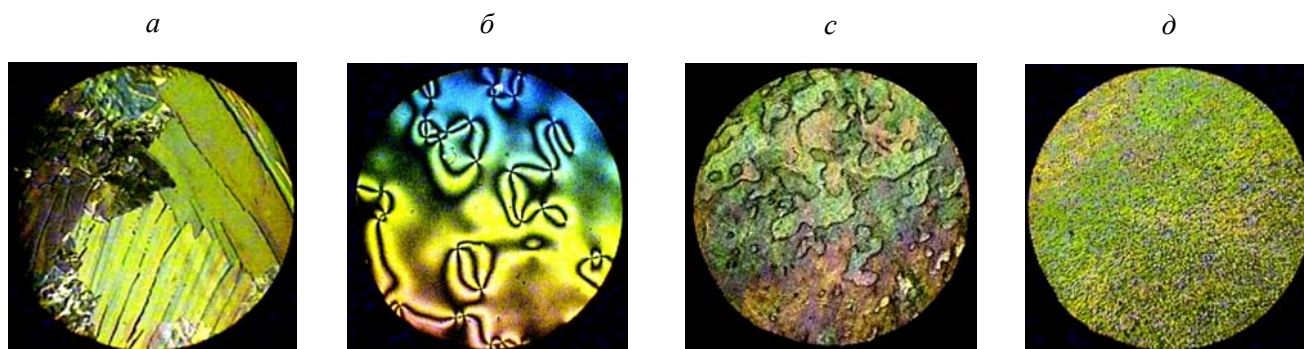


Рис. 1. *a* – текстуры двух сосуществующих кристаллических фаз (*S*)-МБОБК в при 45 °С, *b* – шлирен-текстура нематической фазы смеси СВ-6 при 60 °С, *c* – мраморная текстура фазы системы СВ-6 + 6 % *S*(+)-МБОБК при 60 °С, *d* – текстура полученная при охлаждении из изотропножидкого состояния системы СВ-6 + 6 % *S*(+)-МБОБК

Fig. 1. *a* – textures of two coexisting crystal phases of (*S*)-MBOBA at 45 °С, *b* – schlieren texture of unmodified CB-6 at 60 °С, *c* – marble texture of CB-6 + 6 % (*S*)-MBOBA at 60 °С, and *d* – texture obtained after cooling of isotropic system CB-6 + 6 % (*S*)-MBOBA

Анализ представленных на рис. 1 текстур показывает, что введение бензойной кислоты в нематическую фазу СВ-6 оказывает воздействие на надмолекулярную структуру, о чем свидетельствует изменение текстуры с шлирен на мраморную. В то же время при охлаждении образуется текстура, соответствующая хиральной мезофазе.

Методом поляризационной термомикроскопии измерены температуры просветления жидкокристаллических смесей. Следует отметить хорошую корреляцию значений T_{N-I} , полученных методами визуальной термомикроскопии и рефрактометрии.

Таблица 1. Температуры нематико-изотропного перехода смесей СВ-6 с (*S*(+)-МБОБК)

Table 1. Temperatures of nematic-isotropic transition for the mixtures СВ-6 + (*S*)-МБОУА

Концентрация (<i>S</i> (+)-МБОУК) (вес. %)	Температуры фазового перехода N-I °С	
	Термомикроскопия	Рефрактометрия
0,0	72,0	72,0
3,0	73,5	73,0
6,0	75,0	75,0
10,9	78,0	77,0

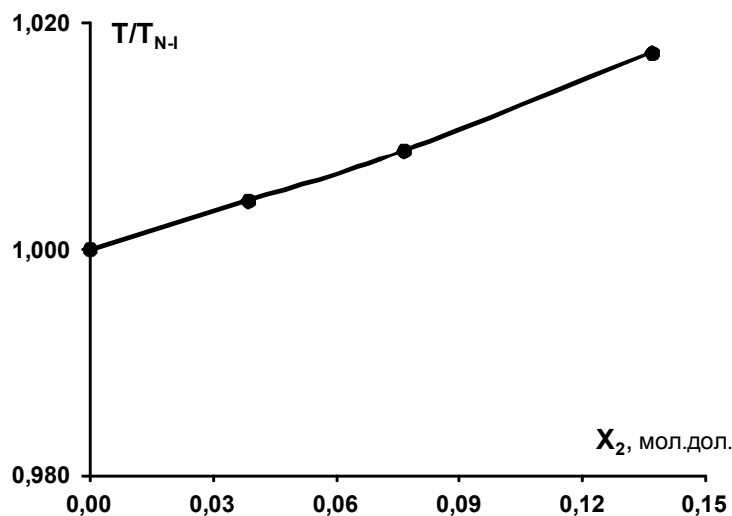


Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы бинарной системы СВ-6 + S(+)-МБОБК

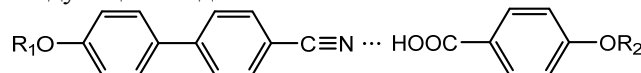
Fig. 2. Fragment of phase diagram for system CB-6 + (S+)-MBOBA

Важной исходной характеристикой влияния немезоморфной добавки на жидкокристаллические свойства является величина наклона концентрационной зависимости относительной температуры просветления $d(T/T_{NI})/dX_2$ (T_{NI} – температура просветления ЖК [2]). Обработка прямолинейных зависимостей $T/T_{N-I} = f(X_2)$ (рис. 2) позволила рассчитать этот параметр, составивший +0,127 мол. доли. Таким образом, увеличение концентрации S(+)-МБОБК, в отличие от большинства немезоморфных допантов, для которых характерна дестабилизация мезофазы (отрицательные величины наклонов [1, 2]), приводит к повышению температур просветления и стабилизации жидкокристаллического состояния (табл. 1, рис. 1).

Для объяснения наблюдаемого поведения следует обратиться к закономерностям теории усредненного молекулярного поля Майера – Заупе [7], в соответствии с которой температура просветления ЖК пропорциональна анизотропии молекулярной поляризуемости.

Учитывая, что в случае стержнеобразной (*rod-like*) молекулы анизотропия поляризуемости обусловлена геометрической анизотропией (соотношение длины молекулы к ширине), повышение термостабильности мезофазы при допировании СВ-6 данным немезогеном нельзя объяснить в рамках только дисперсионных

взаимодействий жидкий кристалл – немезоген. Принимая во внимание протондонорный характер S(+)-МБОБК и электронодонорные свойства терминального нитрильного заместителя замещенных цианобифенилов, образующих смесь СВ-6, можно предположить образование межмолекулярных комплексов с водородной связью следующего вида:



Такого рода взаимодействия могут привести к тому, что «носителем мезогенности» становится не индивидуальная молекула цианобифенила, а комплекс с Н-связью и существенно большей анизотропией поляризуемости, подобно тому, что происходит при димеризации ароматических карбоновых кислот, приобретающих вследствие этого жидкокристаллические свойства [1, 8]. Специфические взаимодействия, обеспечивая повышение анизотропии поляризуемости, закономерно приводят к росту термостабильности мезофазы (рис. 2).

Данные по оптической анизотропии (двулучепреломлению) жидких кристаллов ($\Delta n = n_e - n_o = n_{||} - n_{\perp}$) представляют интерес, поскольку являются основой электрооптических эффектов [9, 10], а также позволяют рассчитать ориентационную упорядоченность ЖК [10, 11].

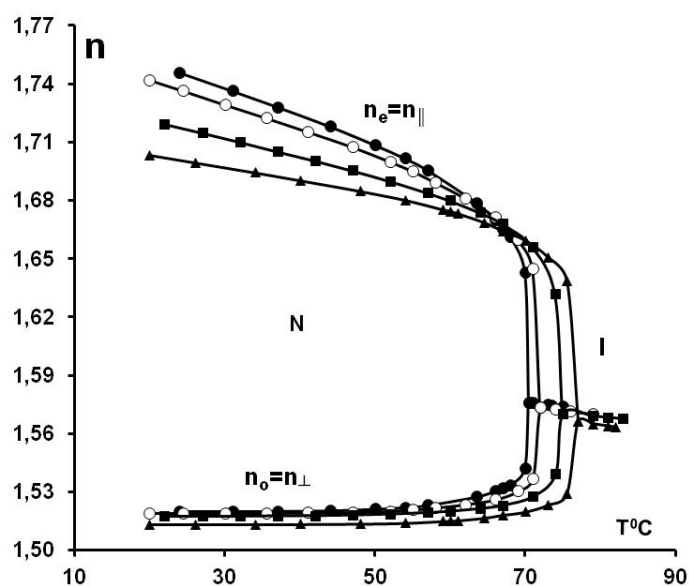


Рис. 3. Зависимость показателей преломления смесей CB-6 + S(+)-МБОБК от температуры при концентрации добавки: ● – 0 %; ○ – 3 %; ■ – 6 %; ▲ – 10,92 %

Fig. 3. Plot of refraction indices of the mixtures CB-6 + (S+)-MBOBA against temperature at dopant concentration: ● – 0 %; ○ – 3 %; ■ – 6 %; ▲ – 10,92 %

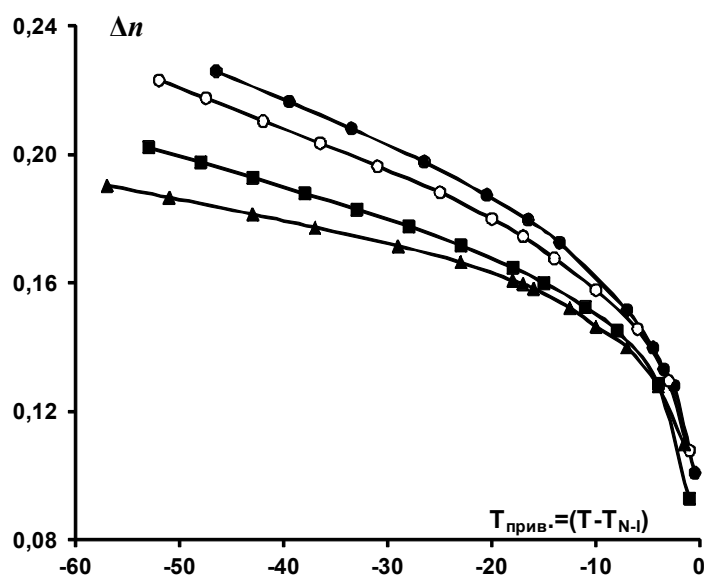


Рис. 4. Зависимость двулучепреломления смесей CB-6 + S(+)-МБОБК от приведенной температуры при концентрации добавки: ● – 0 %; ○ – 3 %; ■ – 6 %; ▲ – 10,92 %

Fig. 4. Plot of birefringence for the mixtures CB-6 + (S+)-MBOBA against reduced temperature at dopant concentration: ● – 0 %; ○ – 3 %; ■ – 6 %; ▲ – 10,92 %

На рисунках 3, 4 приведены экспериментальные зависимости коэффициентов преломления n от температуры и оптической анизотропии Δn исследуемых смесей от приведенной температуры при длине волны 589 нм.

Анализ этих данных свидетельствует о снижении двулучепреломления при повышении температуры и концентрации допанта, что согласуется с известным соотношением между оптической анизотропией и параметром порядка и плотностью ($\Delta n \sim S \cdot \rho^{1/2}$) [5].

Температурные зависимости двулучепреломления достаточно хорошо аппроксимируются уравнением Халлера [12]:

$$\Delta n = \Delta n_0(1 - T/T^+)^{\eta} \quad (1)$$

аналогично зависимости для параметра порядка:

$$S = S_0(1 - T/T^+)^{\eta}, \quad (2)$$

где Δn_0 – максимальное двулучепреломление полностью упорядоченного образца $S_0 = 1$, T – температура (К), $T^+ = T_{N1} + \Delta T$, (ΔT и η – подгоночные параметры), что позволяет рассчитать ориентационную упорядоченность на основании рефрактометрических данных [13]. Для этого используют взаимосвязь коэффициентов преломления и эффективной поляризуемости,

которая описывается модифицированным уравнением изотропной фазы Лоренц – Лорентца [14]:

$$(n_i^2 - 1)/(\bar{n}^2 + 2) = (4\pi/3) \cdot N \cdot \alpha_i, \quad (3)$$

где $i = \parallel$ или \perp , \bar{n} – средний индекс рефракции, N – число молекул в единице объема, α_i – молекулярная поляризуемость.

Степень ориентационной упорядоченности в этом случае можно рассчитать из соотношения:

$$\frac{n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2}{\bar{n}^2 + 2} = S \cdot \frac{\Delta\alpha}{\alpha}, \quad (4)$$

где $\Delta\alpha$ – анизотропия поляризуемости молекулы; $\alpha = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$ средняя эффективная поляризуемость мезофазы.

Линейная подгонка методом наименьших квадратов величины $(1 - T/T^+)$ на $T = 0$ К уравнения:

$$\ln \frac{n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2}{\bar{n}^2 + 2} = \eta \cdot \ln \left(1 - \frac{T}{T^+} \right) + \ln \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \quad (5)$$

позволяет рассчитать $\Delta\alpha/\alpha$ и параметр порядка ЖК (рис. 5).

Этот подход был реализован в настоящей работе, в результате чего на рис. 5 представлены температурные зависимости параметра порядка смесей СВ-6 – S(+)-МБОБК.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (2), анизотропия молекулярной поляризуемости, параметр Кирквуда и степень ассоциации

Table 2. Coefficients of eq.2, molecular polarizability anisotropy, Kirkwood parameters and degree of association

Концентрация (S(+)-МБОБК) (вес. %)	ΔT	η	$\Delta\alpha$	g	N
0,0	0,50	0,209	24,7	0,66	0.20
3,0	0,61	0,215	25,1	0,70	0.18
6,0	0,25	0,189	25,5	0,71	0.17
10,9	0,12	0,151	26,3	0,72	0.16

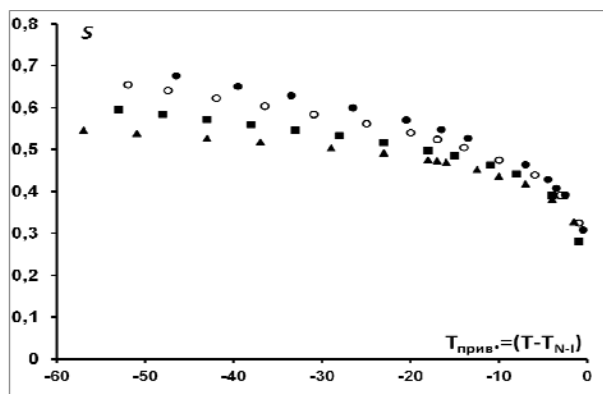


Рис. 5. Зависимости параметра порядка бинарных систем СВ-6 + S(+)-МБОБК от приведенной температуры при концентрации добавки: ● – 0 % ; ○ – 3 % ; ■ – 6 % ; ▲ – 10,92 %

Fig. 5. Plot of order parameter for the mixtures СВ-6 + (S+)-МБОВА against reduced temperature at dopant concentration: ● – 0 % ; ○ – 3 % ; ■ – 6 % ; ▲ – 10,92 %

Полученные результаты (рис. 5) подтверждают сделанное выше предположение о снижении параметра порядка при добавлении S(+)-МБОБК.

На рисунке 6 представлены экспериментальные температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости системы СВ-6 + S(+)-МБОБК в мезофазе и изотропно-жидком состоянии.

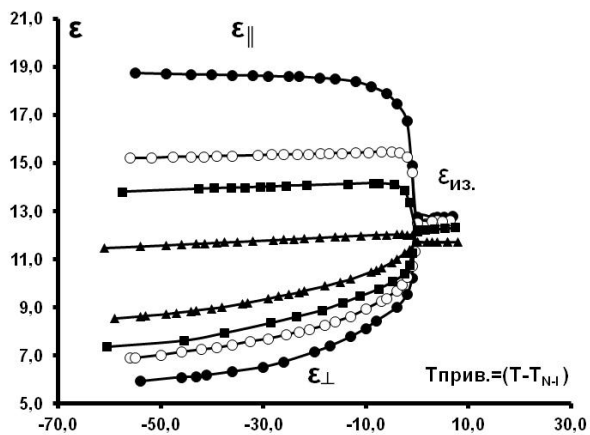


Рис. 6. Зависимость компонент диэлектрической проницаемости смесей СВ-6 + S(+)-МБОБК от приведенной температуры при концентрации добавки: ● – 0 % ; ○ – 3 % ; ■ – 6 % ; ▲ – 10,92 %

Fig. 6. Plots of dielectric permeability components for the mixtures СВ-6 + (S+)-МБОВА against reduced temperature at dopant concentration: ● – 0 % ; ○ – 3 % ; ■ – 6 % ; ▲ – 10,92 %

В связи с тем что растворы разного состава имеют неодинаковые температуры перехода нематик – изотропная жидкость, использована шкала приведенных температур ($T_{прив.} = T - T_{N-I}$), так как это соответствует одинаковой степени нематического порядка.

Анализ результатов показывает, что все исследуемые ЖК-растворы данной системы обладают положительной диэлектрической анизотропией. Добавление S(+)-МБОБК в жидкокристаллическую матрицу СВ-6 приводит к понижению диэлектрической проницаемости $\epsilon_{||}$ в мезофазе и в изотропно-жидкой фазе $\epsilon_{из}$ (рис. 6). Напротив, диэлектрическая составляющая ϵ_{\perp} увеличивается с ростом концентрации немезогена, в связи с чем происходит понижение диэлектрической анизотропии ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$) (рис. 7).

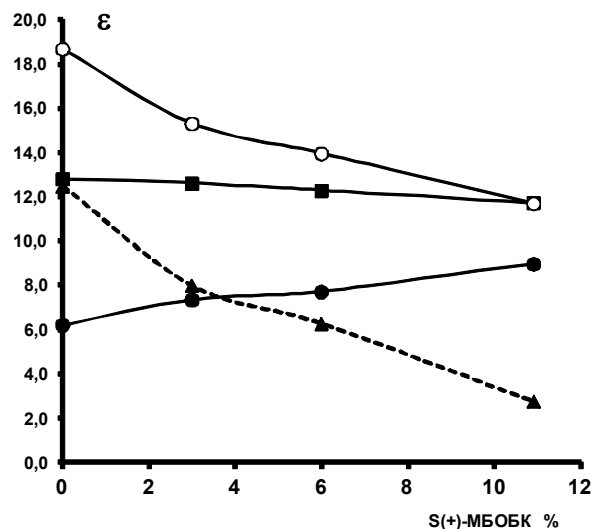


Рис. 7. Зависимости анизотропии диэлектрической проницаемости смесей СВ-6 + S(+)-МБОБК (-▲-) и диэлектрической проницаемости (ϵ_{\perp} -●-) ($\epsilon_{||}$ -○-) от концентрации добавки при приведенной температуре -20°C ; (-■- изотропная фаза $T_{прив.} = +5^{\circ}\text{C}$)

Fig. 7. Plot of dielectric permeability anisotropy (-▲-) and dielectric permeability components (ϵ_{\perp} -●-) ($\epsilon_{||}$ -○-) against dopant concentration for the mixtures СВ-6 + (S+)-МБОВА at reduced temperature -20°C ; (-■- isotropic phase $T_{ред} = +5^{\circ}\text{C}$)

Сравнение воздействия добавки на оптическую (рис. 4) и диэлектрическую (рис. 7) анизотропию показывает, что в первом случае влияние допанта незначительно и связано в основном с изменением степени упорядоченности,

тогда как кардинальное падение $\Delta\epsilon$ нельзя объяснить только снижением S [5], учитывая некоторое возрастание анизотропии поляризуемости (табл. 2).

В соответствии с теорией Майера – Мейера [10] диэлектрическая анизотропия зависит от ряда молекулярных и надмолекулярных параметров:

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi\rho}{M} \cdot N_A \cdot h \cdot F \cdot [\Delta\alpha - F \cdot \frac{\mu}{2kT} (1 - 3\cos^2\beta)] \cdot S, \quad (6)$$

где ρ – плотность, M – молекулярная масса, N_A – число Авогадро, h – коэффициент связывающий внешнее поле с полем плотности (теория Онзагера), F – поле реакции (теория Онзагера), $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ – анизотропия поляризуемости, μ – дипольный момент, k – константа Больцмана, S – степень упорядоченности, β – угол между дипольным моментом и направлением максимальной поляризуемости молекул.

Диэлектрические свойства цианпроизводных ЖК в значительной степени определяются процессами диполь-дипольной ассоциации [10, 11, 15], для оценки которой может быть использован корреляционный параметр Кирквуда g [10, 15], представляющий собой отношение усредненного по всему молекулярному ансамблю эффективного дипольного момента образца $\langle\mu\rangle_{\text{эфф}}$ к молекулярному дипольному моменту (μ):

$$g = \langle\mu\rangle_{\text{эфф}}^2 / \mu^2. \quad (7)$$

В отсутствие корреляций $g = 1$. При антипараллельной корреляции молекул дипольные моменты компенсируют друг друга и $g < 1$ и диэлектрическая анизотропия снижается. На основании параметра Кирквуда можно оценить долю диполь-дипольных ассоциатов в изотропной фазе [16]:

$$N_d = (1 - g_i) / (1 + g_i). \quad (8)$$

В таблице 2 представлены параметры, характеризующие ассоциативное состояние ЖК в изотропно-жидкой фазе (g_i , N_d), рассчитанные для смесей СВ-6 при температуре нематико-изотропного перехода. Величины корреляционных коэффициентов Кирквуда свидетельствуют о компенсации дипольных моментов в результате антипараллельной ассоциации. При этом введение S(+)-МБОБК сопровождается снижением степени ассоциации по мере увеличения концентрации допанта. Вероятной причиной этого является

образование комплексов с водородной связью цианобифенил – бензойная кислота.

Кроме того, учитывая оптическую активность S(+)-МБОБК, значительное снижение $\Delta\epsilon$ ЖК при введении добавки может быть объяснено закручиванием мезофазы и образованием хиральной нематики так же, как и в случае ЖК-растворов камфорзамещенного дицианпиразина [17]. При этом вследствие сдвига директора в каждом квазинематическом слое на определенный угол, связанный с шагом спирали, происходит компенсация диполей молекул замещенных цианобифенилов, снижение эффективного μ и, как следствие, падение $\Delta\epsilon$ (рис. 7). Отсутствие проявлений спирального характера мезофазы смесей СВ-6 + S(+)-МБОБК путем образования характерной текстуры «отпечатков пальцев», по-видимому, связано с низким оптическим вращением этого допанта (+0,26°) и большим шагом спирали.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект № 4.1929.2017/4.6) Министерства образования и науки Российской Федерации.

Авторы выражают благодарность С. А. Кувишиновой за предоставленные соединения.

Список литературы / References

1. Бурмистров В. А., Александрыйский В. В., Койфман О. И. Водородная связь в термотропных жидких кристаллах. М.: KRASAND, 2013. 352 с. [Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I. Hydrogen bond in thermotropic liquid crystals. Moscow : KRASAND, 2013, 352 p. (in Russ.)].
2. Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I. Influence of the molecular structure of a nematic solvent on hydrogen bonding with non – mesomorphic proton – donors. *Liquid crystals*, 1995, **18** (4), 657–664. DOI: 10.1080/02678299508036671.
3. Celebre G., De Luca G., Maiorino M., Iemma F., Ferrarini A., Pieraccini S., Spada G. Solute–Solvent Interactions and Chiral Induction in Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11736–11744. DOI: 10.1021/ja051589a.
4. Chilaya G. Induction of chirality in nematic phases. *Revue Phys. Appl.*, 1981, **16**, 193–208. DOI: 10.1051/rphysap:01981001605019300.
5. Гребёнкин М. Ю., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М. : Химия, 1989. 288 с. [Grebenskin M. Yu., Ivaschenko A.V. Liquid crystal materials. M.: Chemistry, 1989, 288 p. (in Russ.)].

6. Кувшинова С. А., Завьялов А. В., Койфман О. И., Александрыйский В. В., Бурмистров В. А. Мезогенные 4-(ω-гидроксиалкокси)-4'-формилазобензолы // *Журнал органической химии*. 2004. Т. 40, № 8. С. 1161–1164. [Kuvshinova S.A., Zav'yalov A.V., Koifman O.I., Alexandriysky V.V., Burmistrov V.A. Mesogenic 4-(ω-Hydroxyalkoxy)-4'-formylazobenzenes. *Russ. J. Org. Chem.*, 2004, **40** (8), 1113–1116. DOI: 10.1023/B:RUJO.0000045889.46816.0b].
7. Maier W., Saupe A. Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes. *Z. Naturforsch*, 1958, В. **13a**, 564–566.
8. Капустин А. П., Быкова Н. Т. Фазовые переходы в жидких кристаллах полиморфного типа // *Кристаллография*. 1968. Т. 13. С. 345–348. [Kapustin A.P., Bykova N.T. Phase Transitions in Liquid Crystals of a Polymorphic Type. *Crystallography*, 1968, **13**, 345–348 (in Russ.)].
9. Physical properties of liquid crystals: nematics / ed. by D. Dunmur, A. Fukuda, G. Luckhurst. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 2001. 662 p.
10. de Jeu W.H. Physical Properties of Liquid Crystalline Materials. Gordon and Breach, New York, 1980. 133 p.
11. Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Dielectric, optical and orientational properties of liquid crystalline 4-alkyloxy-4'-cyanoazoxybenzenes and 4-alkyloxy-4'-cyanoazobenzenes. *J. Mol. Liq.*, 2016, **223**, 1270–1276. DOI: 10/1016/j.molliq.2016.09.064.
12. Haller I. Thermodynamic and static properties of liquid crystals. *Progr. Solid. State Chem.*, 1975, **10** (2), 103–118.
13. Александрыйский В. В., Новиков И. В., Пирогов А. И., Бурмистров В. А. Двулучепреломление и ориентационная упорядоченность растворов азобензола в 4-гексилокси-4-цианобифениле // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Хим. и химическая технология*. 2000. Т. 43, № 6. С. 39–41. [Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pirogov A.I., Burmistrov V.A. Birefringence and orientational ordering of solutions of azobenzene in 4-hexyloxy-4-cyanobiphenyl. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Ser.: Chem. and chemical technology*, 2000, **43** (6), 39–41 (in Russ.)].
14. Вукс М. Определение оптической анизотропии ароматических молекул по данным двулучепреломления // *Оптика и спектроскопия*. 1966. Т. 20, № 4. С. 644–651. [Vuks M. Determination of optical anisotropy of aromatic molecules from crystal birefringences. *Optics and Spectroscopy*, 1966, **20** (4), 644–651 (in Russ.)].
15. Dunmur D.A., Toriyama K. Dipole-Dipole Association of Polar Molecules in a Non-Polar Liquid Crystal Solvent. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 1991, **198**, 201–213. DOI: 10.1080/00268949108033395.
16. Dalmolen L.G.P., de Jeu W.H. Order parameters of some nematic p, p' substituted tolanes as determined by polarized Raman scattering. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 7353–7362. DOI: 10.1063/1.444726.
17. Баруздин Е. С. Жидкокристаллические материалы на основе производных цианобифенила и хиральных немезогенов // *Молодая наука в классическом университете : тезисы докладов XII научной конференции молодых ученых «Жидкие кристаллы и наноматериалы»*. Иваново, ИвГУ, 24–28 апреля 2017 г. : в 7 ч. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2017. Ч. 1: С. 6–7. [Baruzdin E.S. Liquid crystal materials based on cyanobiphenyl derivatives and chiral nonmesogens. *Young science in the classical university: abstracts of the XII scientific conference of young scientists "Liquid Crystals and Nanomaterials"*. Ivanovo, IvSU, 2017. Ch. 1, 6–7 (in Russ.)].

Поступила в редакцию 26.07.2017 г.
Received 26 July 2017