

УДК 547.571+532.783

В. В. Александрийский^{1,2}, Е. В. Бобрицкая^{1,2}, В. А. Бурмистров^{1,2}, О. И. Койфман^{1,2}

**ВЛИЯНИЕ НЕМЕЗОМОРФНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.
VIII. ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА *n*-АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ
INFLUENCE OF NON-MESOMORPHIC ADDITIVES ON PROPERTIES
OF LIQUID CRYSTALLINE MATERIALS.
VIII. VOLUMETRIC PROPERTIES OF *n*-ALKOXYBENZOIC ACID**

¹НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. E-mail: nmr@isuct.ru

²Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1

*Изучены объемные свойства индивидуальных *n*-алкилоксибензойных кислот и бинарных смесей на их основе. На основании анализа температурных зависимостей плотности, скачков молярных объемов при фазовых переходах и коэффициентов молекулярной упаковки показано влияние ассоциации алкилоксибензойных кислот за счет межмолекулярных водородных связей на молекулярную упаковку в мезофазе и изотропножидком состоянии. Установлено, что добавление немезоморфных веществ может сопровождаться как уплотнением так и «разрыхлением» молекулярной упаковки, связанными с изменением соотношения гомо- и гетероассоциатов производных бензойных кислот.*

Ключевые слова: жидкие кристаллы, смеси, немезоморфные добавки, диэлектрические свойства, анизотропия, ассоциация, водородная связь.

*Volumetric properties of the individual *n*-alkoxybenzoic acids and their binary mixtures were studied. Based on the analysis of the temperature dependence of density, molar volume jumps at phase transitions and molecular packing coefficients the effect of the association of the alkoxybenzoic acids by intermolecular hydrogen bonds on the molecular packing in the mesophase and isotropic liquid state was shown. It was found that the addition of non-mesomorphic compounds can result in both compacting and «loosening» of molecular packing due to changes in the ratio of homo- and heteroassociates of benzoic acid derivatives.*

Key words: liquid crystals, mixtures, non-mesomorphic additives, dielectric properties, anisotropy, association, H-bond.

Объемные свойства жидких кристаллов, такие как плотность, молярный объем и его изменения при фазовых переходах, коэффициенты термического расширения, являются одними из фундаментальных параметров жидкокристаллических материалов [1]. При этом данные по плотности, имея самостоятельное значения для оценки упаковки жидких кристаллов и характере предпереходных явлений, необходимы также при определении параметров ориентационного порядка и анизотропии молекулярной поляризуемости из двулучепреломления [2, 3].

Ранее нами были исследованы объемные свойства нематических жидких кристаллов различных классов [4–7], и в том числе некоторых производных *n*-алкилоксибензойных кислот [8], а также ряда мезогенных соединений с химически активными группами [8–11], способными к осуществлению водородных связей. Было показано,

что образование ассоциатов за счет водородной связи сопровождается возрастанием скачков мольных объемов при фазовых переходах по сравнению с их аналогами, не образующими в индивидуальном состоянии Н-комплексов [8].

Жидкокристаллические ароматические карбоновые и коричные кислоты [12, 13] проявляют мезоморфизм исключительно вследствие образования циклических димеров с Н-связью, тогда как мономеры этих соединений обладают анизотропией (геометрической и молекулярной поляризуемости), явно недостаточной для образования мезофазы. Поэтому данные классы соединений можно рассматривать либо как системы немезоген-немезоген или, в случае смесей ароматических кислот, мезоген-немезоген. Водородная связь в жидкокристаллических материалах оказывает достаточно сильное воздействие на различные свойства мезофазы – ориентационные [14–16], анизотропные [10, 14, 17], реологические [11]. В связи с этим представляет интерес исследование объемных свойств индивидуальных и смешанных систем на основе 4-*n*-алкоксибензойных кислот.

Экспериментальные методы

4-*n*-алкоксибензойные кислоты (*n*-ОБК $n = 3 \div 10$) марки ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Плотность мезоморфных соединений измеряли dilatометрическим методом [5] с точностью $\pm 0,0005 \text{ г/см}^3$.

Обсуждение результатов

Плотность алкилоксибензойных кислот как наиболее известных и изученных мезогенов с водородными связями представляет интерес для выяснения механизмов влияния специфических взаимодействий на свойства мезоморфных материалов. Молекулярная упаковка *n*-алкилоксибензойных кислот (*n*-ОБК) во многом определяется характером межмолекулярных взаимодействий и в особенности образованием ассоциатов – циклических димеров за счет водородной связи. В связи с этим температурная зависимость плотности и молярного объема *n*-ОБК в нематической фазе несколько отличаются от таковых для традиционных каламитных ЖК. Эти отличия состоят в нелинейном ходе графиков $\rho = f(t)$ в нематической и смектической фазах [8] (рис. 1), в то время как для большинства ЖК эти зависимости описываются уравнением прямой [2–7].

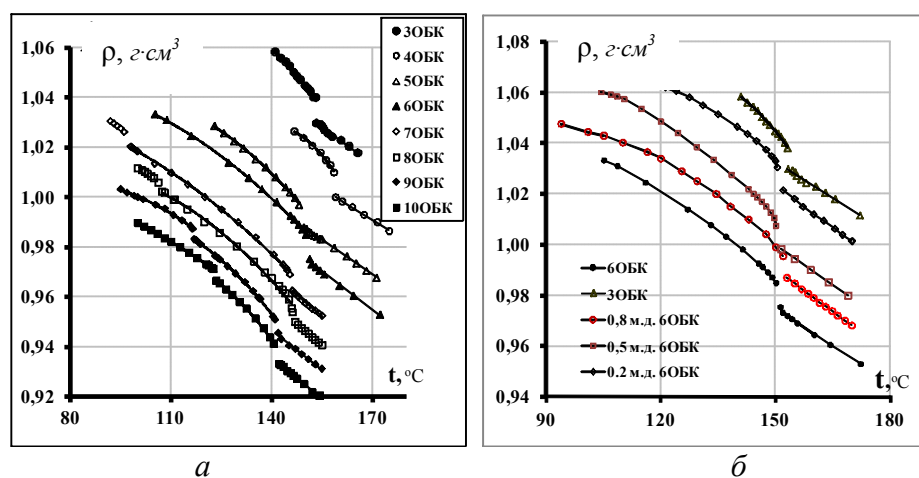


Рис. 1. Температурные зависимости плотности 4-*n*-алкилоксибензойных кислот (а) и смесей 3ОБК + 6ОБК (б)

В таблицах 1 и 2 представлены коэффициенты аппроксимации зависимостей $\rho = f(t)$ в нематической (N) и смектической (S) фазах *n*-ОБК и смесях уравнениями:

$$\rho_{N(S)} = -a(T-T_{NI(SN)})^2 - b(T-T_{NI(SN)}) + \rho_{N(S)}^0, \quad (1)$$

где $\rho_{N(S)}^0$ – плотность в точке соответствующего фазового перехода T_{NI} T_{SN} .

В то же время в изотропной фазе зависимости линейны:

$$\rho_I = -a(T-T_{NI}) + \rho_I^0 \quad (2)$$

Таблица 1

Температурные зависимости плотности 4-*n*-алкилоксибензойных кислот (*n*-ОБК) в мезоморфном (N,S) и изотропножидком (I) состояниях

<i>n</i>	фаза	$T_{ФП}, ^\circ C$	$\rho=f(T-T_{ФП})$	R^2
3	N	$T_{CN} = 145,0$	$\rho_N = -0,000014(T-T_{NI})^2 - 0,00173(T-T_{NI}) + 1,0396$	0,9978
	I	$T_{NI} = 153,1$	$\rho_I = -0,000969(T-T_{NI}) + 1,0299$	0,9966
4	N	$T_{CN} = 147,0$	$\rho_N = -0,000057(T-T_{NI})^2 - 0,00202(T-T_{NI}) + 1,0104$	0,9966
	I	$T_{NI} = 158,5$	$\rho_I = -0,00083(T-T_{NI}) + 1,0000$	0,9985
5	N	$T_{CN} = 123,0$	$\rho_N = -0,000014(T-T_{NI})^2 - 0,00156(T-T_{NI}) + 0,9976$	0,9990
	I	$T_{NI} = 149,6$	$\rho_I = -0,00092(T-T_{NI}) + 0,9878$	0,9987
6	N	$T_{CN} = 105,0$	$\rho_N = -0,0000084(T-T_{NI})^2 - 0,00143(T-T_{NI}) + 0,9858$	0,9994
	I	$T_{NI} = 151,5$	$\rho_I = -0,00099(T-T_{NI}) + 0,9733$	0,9993
7	S	$T_{CS} = 92,0$	$\rho_S = -0,000071(T-T_{SN})^2 - 0,00131(T-T_{SN}) + 1,0264$	0,9977
	N	$T_{SN} = 96,0$	$\rho_N = -0,000007(T-T_{NI})^2 - 0,00137(T-T_{NI}) + 0,9700$	0,9994
	I	$T_{NI} = 145,4$	$\rho_I = -0,00112(T-T_{NI}) + 0,9623$	0,9932
8	S	$T_{CS} = 100,0$	$\rho_S = -0,000064(T-T_{SN})^2 - 0,00137(T-T_{SN}) + 1,0051$	0,9982
	N	$T_{SN} = 107,0$	$\rho_N = -0,000012(T-T_{NI})^2 - 0,00164(T-T_{NI}) + 0,9562$	0,9955
	I	$T_{NI} = 146,5$	$\rho_I = -0,001181(T-T_{NI}) + 0,9504$	0,9975
9	S	$T_{CS} = 95,0$	$\rho_S = -0,000013(T-T_{SN})^2 - 0,00098(T-T_{SN}) + 0,9877$	0,9973
	N	$T_{SN} = 116,4$	$\rho_N = -0,000018(T-T_{NI})^2 - 0,00176(T-T_{NI}) + 0,9513$	0,9994
	I	$T_{NI} = 141,0$	$\rho_I = -0,0009876(T-T_{NI}) + 0,9449$	0,9983

Окончание табл. 1

10	S	$T_{CS} = 99,0$	$\rho_S = -0,000005(T-T_{SN})^2 - 0,00092(T-T_{SN}) + 0,9712$	0,9999
	N	$T_{SN} = 122,7$	$\rho_N = -0,000026(T-T_{NI})^2 - 0,00189(T-T_{NI}) + 0,9416$	0,9992
	I	$T_{NI} = 141,0$	$\rho_I = -0,001086(T-T_{NI}) + 0,9339$	0,9962

Таблица 2

Температурные зависимости плотности смесей на основе 4-гексилоксибензойной кислоты (6ОБК)

ЖК	фаза	$T_{\Phiп}, ^\circ\text{C}$	$\rho=f(T-T_{\Phiп})$	R^2
6ОБК	N	$T_{CN} = 105,0$	$\rho_N = -0,0000084(T-T_{NI})^2 - 0,00143(T-T_{NI}) + 0,9858$	0,9994
	I	$T_{NI} = 151,5$	$\rho_I = -0,00099(T-T_{NI}) + 0,9733$	0,9993
+0,2 м.д. 3ОБК	N	$T_{CN} = 94,0$	$\rho_N = -0,0000114(T-T_{NI})^2 - 0,00154(T-T_{NI}) + 0,9956$	0,9991
	I	$T_{NI} = 152,5$	$\rho_I = -0,00111(T-T_{NI}) + 0,9874$	0,9993
+0,5 м.д. 3ОБК	N	$T_{CN} = 104,0$	$\rho_N = -0,0000119(T-T_{NI})^2 - 0,00167(T-T_{NI}) + 1,0086$	0,9980
	I	$T_{NI} = 152,0$	$\rho_I = -0,00105(T-T_{NI}) + 0,9987$	0,9997
+0,8 м.д. 3ОБК	N	$T_{CN} = 118,2$	$\rho_N = -0,0000190(T-T_{NI})^2 - 0,00159(T-T_{NI}) + 1,0314$	0,9980
	I	$T_{NI} = 152,0$	$\rho_I = -0,00111(T-T_{NI}) + 1,0212$	0,9985
+0,5 м.д. 5ОБК	N	$T_{CN} = 95,5$	$\rho_N = -0,0000075(T-T_{NI})^2 + 0,00087(T-T_{NI}) + 1,0304$	0,9991
	I	$T_{NI} = 152,5$	$\rho_I = -0,00104(T-T_{NI}) + 1,13893$	0,9991

Кроме того, фазовые переходы нематик–изотроп характеризуются достаточно высокими скачками мольных объемов ($\Delta V_{NI}/V_N \approx 0,75 \div 0,99$ % (табл. 3), тогда как для большинства классов нематических ЖК они не превышают 0,3 % [2–7]. Высокие скачки мольных объемов были отмечены также в работе Бахадур [18] для 2,4-нонадиенкарбоновой кислоты (0,47 %) и 4-метоксикоричной кислоты (0,73 %).

Такое поведение указывает на особый характер молекулярной упаковки димерных ассоциатов мезогенных бензойных кислот, а именно, присутствие кластеров со смектическим упорядочением.

Наличие таких структур показано для ОБК методом рентгеноструктурного анализа [19, 20], поляризационного анализа [21, 22], ИК-спектроскопии [23]. Отметим, что склонностью к образованию кластеров обладают также мезогены с сильной антипараллельной диполь-дипольной ассоциацией – алкилоксицианобифенилы, для смесей которых нами также наблюдалась нелинейность температурной зависимости плотности [7].

Анализ коэффициентов молекулярной упаковки, отражающих отношение молярных объемов рассчитанных теоретически (V_B [24]) и экспериментальных (V) при определенной температуре ($P = V_B/V$) (табл. 3), подтверждает сделанные предположения.

Таблица 3

Коэффициенты молекулярной упаковки ($P = V_B/V$) и скачки молярных объемов при температурах фазовых переходов алкилоксибензойных кислот

Н-ОБК	V_B ^{a)}	P_S ^{b)}	P_{SN} ^{c)}	P_{NI} ^{d)}	P_I ^{e)}	$\Delta V_{SN}/V_S$ %	$\Delta V_{NI}/V_N$ %
3-ОБК	107,5	–		0,620	0,614		0,97
4-ОБК	117,7	–		0,612	0,608		0,99
5-ОБК	127,9	–		0,611	0,606		0,85
6-ОБК	138,2	–		0,609	0,606		0,95
7-ОБК	148,4	0,635	0,632	0,608	0,604	0,43	0,79
8-ОБК	158,6	0,629	0,627	0,607	0,602	0,28	0,89
9-ОБК	168,8	0,623	0,621	0,606	0,600	0,41	0,75
10-ОБК	179,0	0,617	0,615	0,604	0,591	0,42	0,77

^{a)} теоретический молярный объем [24]; ^{b)} в смектической фазе при T_{SN} ;
^{c)} в нематической фазе при T_{SN} ; ^{d)} в нематической фазе при T_{NI} ;
^{e)} в изотропной фазе при T_{NI}

Таблица 4

Молярные объемы ^{a)} ($\text{см}^3/\text{моль}$) алкилоксибензойных кислот в мезоморфном (S, N) и изотропножидком (I) состоянии

n-ОБК	МВ	V_S^{100}	V_N^{130}	V_N^{140}	V_I^{160}
3-ОБК	180,2	–	168,730	170,160	175,380
4-ОБК	194,2	–	186,130	138,060	193,650
5-ОБК	208,2	–	203,867	206,290	211,850
6-ОБК	222,3	–	219,852	222,270	229,140
7-ОБК	236,3	231,055	238,687	241,739	248,050
8-ОБК	250,3	247,449	255,559	258,862	266,298
9-ОБК	164,3	264,140	272,948	277,530	283,942
10-ОБК	278,4	281,13	290,281	295,360	302,916
V_o		114,1	116,5	116,2	120,7
$V(\text{CH}_2)$		16,7	17,4	17,9	18,2

^{a)} верхний индекс – температура °С

Так, например, величины коэффициентов упаковки вблизи перехода смектик-нематик в обеих фазах (P_S P_{SN}) для 7ОБК–10ОБК с ростом длины алифатического заместителя заметно уменьшаются, тогда как в окрестности нематико-изотропного перехода остаются практически постоянными (P_{NI} P_I). Это свидетельствует о том, что локальная смектическая упаковка в нематической фазе существует при низких температурах [7] вблизи перехода $S \rightarrow N$, и с ростом температуры происходит ее разрушение. Очевидно, с этим же связано и образование так называемых «вторичных нематических

структур», показанное в работах [19–23] при изучении текстур ряда *n*-ОБК и их смесей. При этом отметим, что эта тенденция нарастает с увеличением длины терминальных заместителей. Кроме того, зависимость скачков мольных объемов (табл. 3) от номера гомолога проявляет так называемый «чет-нечетный» эффект, который следует симбатно температурам перехода $N \rightarrow I$ и связан с разным вкладом четных и нечетных групп CH_2 в величину геометрической анизотропии и анизотропии электронной поляризуемости молекул ЖК.

На основании данных по плотности были рассчитаны величины мольных объемов при одинаковых температурах в разных фазах для *n*-ОБК, (табл. 4) которые линейно увеличиваются с ростом длины заместителя. Экстраполяция этих зависимостей на $n = 0$ позволяет оценить величину вкладов в мольный объем приходящихся на фрагмент молекулы без алкильных заместителей (V_0) и вклад метильных групп $V(\text{CH}_2)$. Сравнение данных для разных фаз показывает тенденцию к увеличению обеих величин при переходе от $S \rightarrow N \rightarrow I$. В то же время увеличение температуры в пределах одной фазы (нематической) приводит к некоторому росту вклада от алкильных заместителей при постоянстве объема ароматического фрагмента.

Смешение мезогенных ароматических кислот может приводить к изменению состава ассоциатов и образованию смектоподобных структур в мезофазе [7]. В связи с этим нами были изучены объемные свойства некоторых смесей 4-гексилоксибензойной кислоты с третьим (3ОБК) и пятым гомологом (5ОБК), а также немезогенным производным – 4-аллиоксибензойной кислотой (AllylОБК).

Анализ представленных на рис. 1, б температурных зависимостей плотности для смесей 6ОБК + 3ОБК показывает, что нелинейный характер графиков $\rho = f(t)$ наиболее сильно проявляется для эвтектического состава (0,2 мольн. доли 3ОБК).

Таблица 5

Коэффициенты молекулярной упаковки ($P = V_B/V$), скачки мольных объемов при температурах фазовых переходов и избыточные мольные объемы (V_E) для смесей алкилоксибензойных кислот

	V_B ^{a)}	P_{NI} ^{b)}	P_I ^{c)}	$\Delta V_{NI}/V_N$ %	V_E^{130} ^{d)}	V_E^{160} ^{e)}
6ОБК + 0,8 м.д.3ОБК	113,6	0,620	0,615	0,99	0,01	-0,01
6ОБК + 0,5 м.д.3ОБК	122,8	0,615	0,609	0,95	-0,2	-0,3
6ОБК + 0,2 м.д.3ОБК	132,1	0,615	0,610	0,91	-0,7	-1,1
6ОБК + 0,5 м.д.5ОБК	133,0	0,611	0,606	0,86	-0,3	-0,4
6ОБК + 0,2 м.д. AllylОБК	131,0	0,609	0,604	0,86	–	+12,4

^{a)} теоретический мольный объем [24]; ^{b)} в нематической фазе при T_{NI} ; ^{c)} в изотропной фазе при T_{NI} ; ^{d)} в нематике при 130 °С ^{e)} в изотропной фазе при 160 °С

Значения коэффициентов молекулярной упаковки (P) и скачков мольных объемов при фазовых переходах ($\Delta V_{NI}/V_N$) (табл. 5) свидетельствуют о том, что для эвтектического состава смеси 6ОБК+3ОБК наблюдается отклонение от аддитивных величин.

Наиболее наглядно это проявляется в величинах избыточного мольного объема $V_E = V_{cm} - (V_1 X_1 + V_2 X_2)$, где V_{cm}, V_1, V_2 – мольные объемы смеси и ее компонентов при одной температуре, соответственно, X_1, X_2 – мольные доли. Отрицательные величины V_E свидетельствуют об уплотнении молекулярной упаковки [25]. При этом наиболее сильные изменения избыточного объема наблюдаются именно для эвтектического со-

става (0,2 мольн. доли 3ОБК), характеризующегося максимальным интервалом существования мезофазы (94–152,5 °С). Подобное уплотнение молекулярной упаковки, очевидно, связано с образованием перекрестных димеров 6ОБК + 3ОБК и равновесием между различными типами ассоциатов в системе.

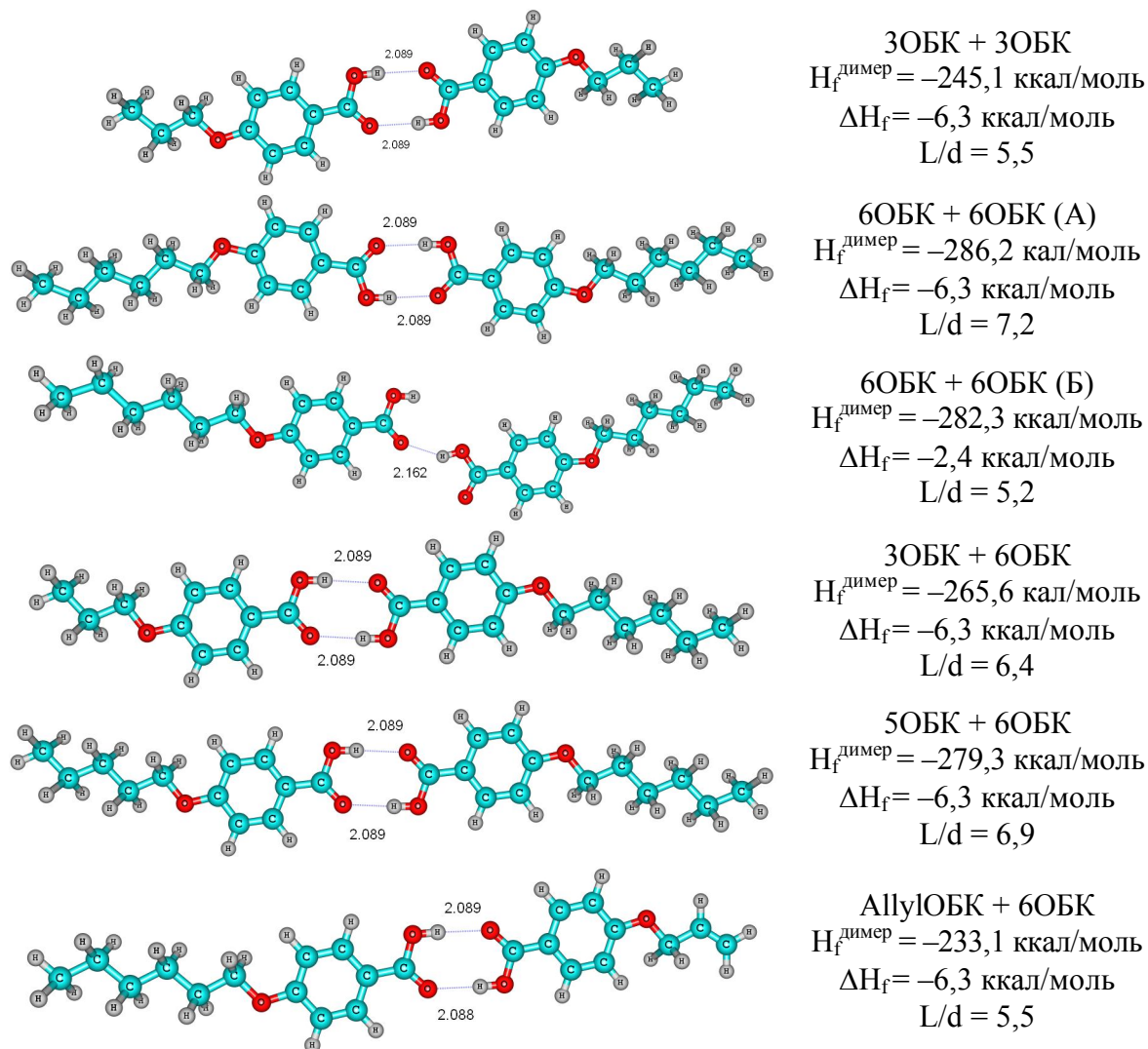


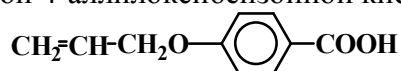
Рис. 2. Оптимизированные структуры димеров *n*-ОБК

Анализ структур гомо- и гетеродимеров и их энергетических параметров ($\Delta H_f = H_f^{\text{димер}} - (H_f + H_f)$), полученных с использованием полуэмпирических квантово-химических расчетов по методу AM1 (рис. 2), показывает, что образование смешанных димеров третьего и шестого гомологов алкилоксибензойных кислот несколько предпочтительней и имеют большую геометрическую анизотропию (отношение длины молекулы к ее толщине L/d) по сравнению с гомоассоциатами 3ОБК + 3ОБК и при концентрации 0,2 мольн. долей последний вероятно находится в состоянии гетеродимера.

При этом возникает асимметричное расположение терминальных заместителей в смешанном ассоциате, что, очевидно, и способствует более плотной упаковке. Необходимо отметить также, что образование открытых димеров (например, 6ОБК + 6ОБК (Б)),

которые, по мнению авторов [21, 22], ответственны за образование вторичных нематических структур, менее вероятно и к тому же приводит к уменьшению анизотропии центрального ядра ассоциата и всей супермолекулы в целом.

Смешение 6ОБК и 5ОБК также сопровождается уплотнением молекулярной упаковки (табл. 5) но несколько в меньшей степени по сравнению с системой 3ОБК + 6ОБК, что связано, по-видимому, с более близкими геометрическими параметрами и объемными свойствами молекул пятого и шестого гомологов. В то же время добавление к 6ОБК немезогенной 4-аллилоксибензойной кислоты:



сопровождается достаточно сильным «разрыхлением» упаковки (в изотропножидкой фазе $V_E^{160} = +12,4 \text{ см}^3/\text{моль}$). Возможно, это происходит вследствие ослабления устойчивости комплексов AllyЮБК...6ОБК а также их меньшей геометрической анизотропии по сравнению с гомодимерами 6ОБК (рис. 2). Кроме того, введение двойной связи в терминальный заместитель изменяет характер конформационного состояния концевых заместителей, что может оказывать влияние на характер межмолекулярных корреляций как в мезоморфном, так и изотропножидком состоянии этой системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-5844.2013.3, гранта РФФИ № 12-03-00370-а, и программы президиума РАН № 24.

Список использованной литературы

1. Жё В. Де. Физические свойства жидкокристаллических веществ : пер. с англ. А. А. Веденова. М. : Мир, 1982. 152 с.
2. Rao N. V. S., Picipati V. G., Datta P. P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. Vol. 132. P. 1–21.
3. Александрійский В. В., Лобанова С. А., Морыганова Ю. А., Бурмистров В. И., Койфман О. И. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1994. Т. 37, № 10–12. С. 90–94.
4. Бурмистров В. А., Александрійский В. В., Койфман О. И. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1988. Т. 31, № 2. С. 111–114.
5. Александрійский В. В., Волков В. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1994. Т. 37, вып. 10–12. С. 86–90.
6. Александрійский В. В., Кувишинова С. А., Бурмистров В. А. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2002. Т. 45, вып. 2. С. 14–16.
7. Бурмистров В. А., Александрійский В. В. // ЖФХ. 1988. Т. 62, № 7. С. 1884–1887.
8. Александрійский В. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // ЖФХ. 1993. Т. 67, № 8. С. 1623–1625
9. Бурмистров В. А., Завьялов А. В., Новиков И. В., Кувишинова С. А., Александрійский В. В. // ЖФХ. 2005. Т. 79, № 1. С. 142–145.
10. Завьялов А. В., Кувишинова С. А., Александрійский В. В. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 1/2. С. 37–46.
11. Burmistrov V. A., Zav'yalov A. V., Novikov I. V., Kuvshinova S. A., Aleksandriiskii V. V. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2005. Т. 79, № 1. С. 130–132.
12. Gray G. W., Hartley J. B., Jones B. // J. Chem. Soc. 1955. № 4. P. 1412–1420.
13. Капустин А. П., Быкова Н. Т. // Кристаллография. 1968. Т. 13. С. 345–348.
14. Александрійский В. В., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. № 2. С. 5–21.
15. Burmistrov V. A., Alexandriysky V. V., Koifman O. I. // Liquid Crystals. 1992. Vol. 12, № 3. P. 403–415.
16. Бурмистров В. А., Александрійский В. В., Койфман О. И. // ЖФХ. 1991. Т. 65. С. 694–698.

- ~~~~~
17. Александрийская Е. В., Кувшинова С. А., Новиков И. В. и др. // ЖФХ. 2008. Т. 82, № 7. С. 1364–1367.
 18. Bahadur B. // J. Chim. Phys. 1976. Vol. 73, № 3. P. 255–267.
 19. Шабьшев Л. С. О существовании у некоторых мезогенных веществ двух областей нематической мезофазы // Сб. ст. : Структура и свойства жидких кристаллов. Иваново, 1989. С. 32.
 20. Blumstein A., Patel L. // Mol. Cryst. Liquid.Cryst. 1978. Vol. 48. P. 151–164.
 21. Sparavigna A., Mello A., Montrucchio B. // Phase Transitions. 2007. Vol. 80, № 3. P.191–201.
 22. Sparavigna A., Mello A., Montrucchio B. // Phase Transitions. 2006. Vol. 79, № 4/5. P. 293–304.
 23. Kirov N., Simova P. Vibrational Spectroscopy. Sofia, 1984. 329 p.
 24. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. P.441–446.
 25. Гребёнкин М. Ю., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М. : Химия, 1989. 288 с.

Поступила в редакцию 21.10.2013 г.