

УДК 532.783:548.3

С. А. Сырбу¹, О. Ю. Дицина¹, Н. А. Шантин¹, М. Р. Киселев², С. А. Кувшинова³

**МЕЗОМОРФНЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ
n-n-ПРОПИЛОКСИКОРИЧНАЯ КИСЛОТА – *n-n*-ПРОПИЛОКСИ-*n'*-ЦИАНОБИФЕНИЛ**

¹Кафедра неорганической и аналитической химии, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: syrbye@yandex.ru

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, 119991 Москва, Россия

³Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр-т, 7, 153000 Иваново, Россия

*Методами поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы мезоморфные свойства системы: *n-n*-пропилоксикоричная кислота – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил. В области существования нематической фазы обнаружены две подфазы. Методом политермической дилатометрии исследованы объемные свойства системы. Проведен анализ температурных и концентрационных зависимостей объемных свойств системы. Установлено образование цепочечных ассоциатов между *n-n*-пропилоксикоричной кислотой и *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенилом за счет водородного связывания.*

Ключевые слова: жидкие кристаллы, мезоморфные свойства, объемные свойства, поляризационная термомикроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, политермическая дилатометрия, фазовая диаграмма, нематические субфазы, цепочечные ассоциаты, водородная связь

S. A. Syrbu¹, O. Yu. Ditsyna¹, N. A. Shantin¹, M. R. Kiselev², S. A. Kuvshinova³

**MESOMORPHIC AND VOLUME PROPERTIES
OF THE *p-n*-PROPYLOXYCINNAMIC ACID – *p-n*-PROPYLOXY-*n'*-CYANOBIPHENYL SYSTEM**

¹Inorganic and Analytical Chemistry Department, Ivanovo State University,
Ermac str., 39, 153025 Ivanovo, Russia. E-mail: syrbye@yandex.ru

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninsky Ave, 31, 119991 Moscow, Russia

³Chemistry and Technology of High-molecular Compounds Department,
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievsky Ave, 7, 153000 Ivanovo, Russia

*The *p-n*-propyloxycinnamic acid – *p-n*-propyloxy-*p'*-cyanobiphenyl system is researched by polarizing thermomicroscopy and differential scanning calorimetry. Two subphases are found in the region of nematic phase existence. The system's volume properties are investigated by the polythermal dilatometry method. Analysis of temperature and concentration dependencies of volume properties was carried out. It is established that chained associates between *p-n*-propyloxycinnamic acid and *p-n*-propyloxy-*p'*-cyanobiphenyl form through hydrogen bonding.*

Key words: liquid crystals, mesomorphic properties, volume properties, polarizing thermomicroscopy, differential scanning calorimetry, polythermal dilatometry, phase diagram, nematic subphases, chained associates, hydrogen bond

Введение

Жидкие кристаллы являются одним из технологических материалов двадцатого века наряду с полупроводниками, композитами, полимерами и радиоактивными элементами.

В настоящее время интерес многих научных групп прикован к созданию, исследованию и применению наноматериалов. Наноматериалы второго поколения образуются при самоорганизации наночастиц в результате специфических взаимодействий [1]. Достаточно часто межмолекулярная водородная связь определяет не только структуру наноматериала, но и мезоморфное поведение. Подобные взаимодействия реализуются в жидкокристаллических карбоновых кислотах и системах на их основе [2, 3]. По данным ИК-спектроскопии межмолекулярная водородная связь в производных карбоновых кислот достаточно сильна и составляет 6–8 ккал/моль. Благодаря своему строению и способности к образованию прочных водородных связей молекулы данных соединений могут обеспечить геометрическую анизотропию и термическую стабильность вновь полученного жидкокристаллического соединения. Именно поэтому во многих исследованиях производные бензойных и коричневых кислот стали исходными веществами для создания новых мезоморфных наноматериалов. Новые супрамолекулярные материалы проявляют уникальные мезоморфные и физические свойства.

Целью данной работы стало изучение конкурирующего влияния водородной связи и антипараллельной диполь-дипольной ассоциации на мезоморфные и объемные свойства системы: *n-n*-пропилоксикоричная кислота – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил.

Экспериментальная часть

Исходное вещество – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил (3-АОЦБ) марки «ч.д.а.» было дополнительно очищено двойной перекристаллизацией из этилового спирта и имело следующие температуры фазовых переходов в режиме нагревания, °С: Cr•75,99 I. *n-n*-пропилоксикоричная кислота (3-АОКК) была синтезирована в Ивановском государственном химико-технологическом университете и имела следующие температуры фазо-

вых переходов в режиме нагревания, °С: Cr₁•110,26 Cr₂•121,52 Cr₃•135,68 Cr₄•168,90 N₁•176,20 N₂•180,03 I. Смеси веществ готовили гравиметрическим методом, гомогенизировали при температуре выше температуры просветления и медленно охлаждали до полной кристаллизации. Исследованные смеси имели следующие концентрации *n-n*-пропилоксикоричной кислоты (3-АОКК), мол. %: 7,20; 25,02; 31,82; 50,00; 67,22; 83,14; 92,52.

Мезоморфные свойства системы были изучены методами поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследования методом поляризационной термомикроскопии проводились на поляризационном микроскопе «Полам Р-211» с видеокамерой и термостолком, который позволял изменять скорость нагрева от 0,1 °С/мин до 3,5 °С/мин, работал в широком интервале температур (0–350 °С) и длительное время поддерживал заданную температуру. Градуировку термостолка проводили по веществам с известными температурами плавления. Точность измерения температуры составляла ±0,1°.

Дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на приборе «Q100» фирмы Intertech Corporation (USA) в интервале температур 20 ÷ 200 °С в атмосфере Ar. Масса образцов составляла 3 ÷ 4 мг. Применялся режим нагрев – охлаждение со скоростью прямого и обратного процессов 2,5 град/мин. Точность измерения температуры составляла ± 0,01 °С.

Измерение плотности индивидуальных компонентов и смесей на их основе проводили dilatометрическим методом [4] с погрешностью ± 0,0005 г/см³. На основе данных dilatометрии были рассчитаны значения таких физических параметров, как избыточный мольный объем V^E, свободный мольный объем V_{св.}, коэффициенты молекулярной упаковки Р и термического расширения α.

Обсуждение результатов

Мезоморфные свойства системы 3-АОКК – 3-АОЦБ были исследованы методами поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Фазовая диаграмма системы представлена на рис. 1.

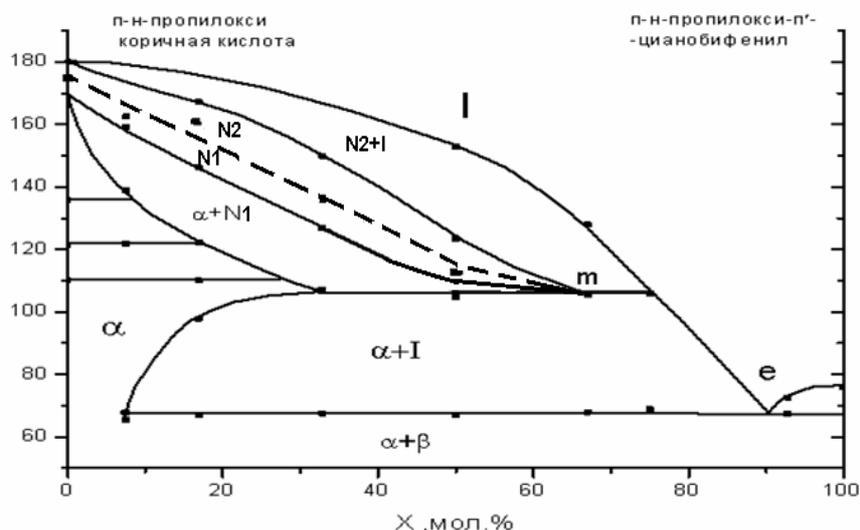


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы *n-n*-пропилокси-коричная кислота – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил: α – кристаллическая фаза *n-n*-пропилокси-коричной кислоты; β – кристаллическая фаза *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила; $\alpha + \beta$ – твердый раствор на основе *n-n*-пропилокси-коричной кислоты и *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила; I – изотропножидкая фаза; N_1 и N_2 – нематические субфазы; e – точка эвтектики; m – точка метатектики

По классификации Розебома изучаемая система относится к семейству систем с граничным нематическим раствором, образованных энантиотропным НЖК с монотропным НЖК [5].

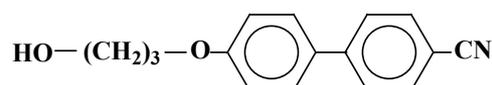
Следует отметить, что метод ДСК позволил определить температуры фазовых переходов между твердофазными полиморфными модификациями *n-n*-пропилокси-коричной кислоты. Эти температуры составили: 110,26 °С, 121,52 °С, 135,68 °С.

Установлено, что исследуемая система имеет две точки невариантного равновесия: метатектическую и эвтектическую. Граничный нематический раствор, содержащий 67,2 мол. % *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила, образуется при температуре 109,03 °С по метатектической реакции: $\alpha + I \leftrightarrow N$. Изотропный раствор, содержащий 90 мол. % *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила, образуется по эвтектической реакции: $\alpha + \beta \leftrightarrow I$ при температуре 68,5 °С. Расширение интервала существования нематической фазы до 26 °С наблюдается в системе в диапазоне составов от 15 до 50 мол. % *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила, тогда как у индивидуального нематогена (*n-n*-пропилокси-коричной кислоты) этот интервал составляет 11 °С. Наиболее широкий интервал существования нематической фазы показал состав,

содержащий 33,3 мол. % *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила.

Следует отметить, что в области существования нематической фазы системы методами поляризационной термомикроскопии, ДСК и дилатометрии нами было обнаружено наличие двух нематических субфаз. Более низкотемпературная субфаза N_1 – с мозаичной текстурой, а более высокотемпературная субфаза N_2 – с гомеотропной (рис. 2).

В работе Завьялова А. В. [6] описан синтез и свойства индивидуального мезогена, имеющего две функциональные группы – OH и –CN и, таким образом, способного к обоим типам взаимодействий. Это 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-цианобифенил:



Интересно отметить, что в отличие от своего структурного аналога – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила, обладающего монотропной нематической фазой, 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-цианобифенил образует энантиотропную нематическую фазу $T_{CN} = 109,8$ °С, $T_{N1} = 115,8$ °С.

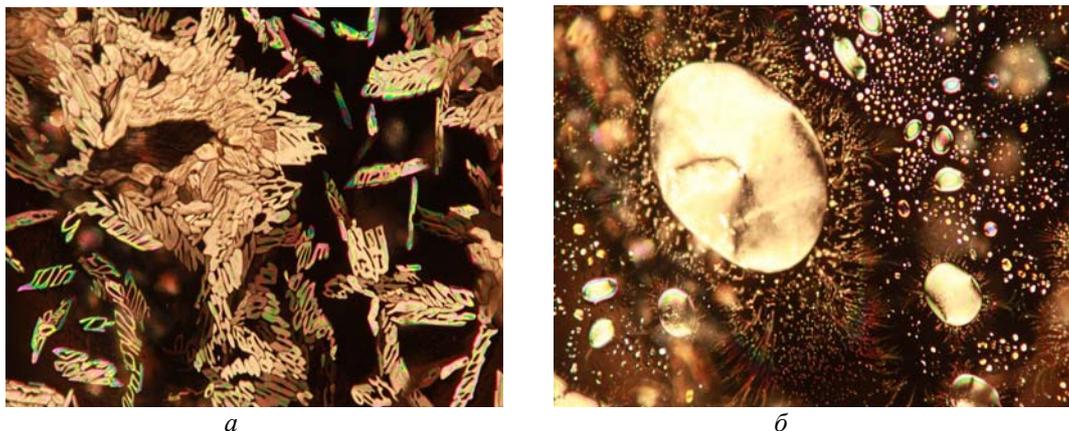


Рис. 2. Текстуры нематических субфаз системы 3-АОКК – 3-АОЦБ:
a – мозаичная текстура низкотемпературной субфазы N_1 , *б* – переход в гомеотропную текстуру высокотемпературной субфазы N_2

Таким образом, интервал существования нематической фазы у него составляет 6 °С. Как отмечалось ранее, в исследуемой системе указанный интервал достигает 26 °С.

На основании обнаруженных экспериментальных фактов можно предположить образование цепочечных ассоциатов за счет Н – связывания как молекул 4-(ω -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила, так и молекул 3-АОКК с молекулами 3-АОЦБ.

Рассмотрев мезоморфные свойства системы, остановимся на ее объемных свойствах. Для практического применения крайне важным параметром жидкокристаллической смеси является коэффициент термического расширения β . Однако изучение плотности жидкокристаллических систем проводят и в рамках научных исследований для расчета диэлектрических свойств по теории Майера и Мейера [7], температурной зависимости параметра порядка, продольной и поперечной компонент молекулярной поляризуемости [8, 9]. В работе [10] выводится зависимость между величиной оптической анизотропии Δn и степенью упорядоченности S для нематических жидких кристаллов: $\Delta n \sim \rho^{1/2} S$, где ρ – плотность жидкого кристалла.

Следует отметить также, что данные по температурным зависимостям объемных свойств вместе с данными, полученными методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, дают информацию о молекулярной упаковке жидких кристаллов и особенностях поведения алифатических и центральных частей молекул мезогена [11].

Первоначально были исследованы объемные свойства индивидуальных компонентов системы. На рис. 3 приведена температурная зависимость плотности 3-АОКК. Анализ температурной зависимости плотности соединения в мезофазе показал, что нематическая фаза состоит из двух субфаз N_1 и N_2 . Прецизионные исследования позволили установить, что данный переход является переходом I рода, близким ко II. Подобное явление описано для температурной зависимости плотности некоторых гомологов *n*-*n*-алкилоксибензойных кислот в работах [12–15]. Наличие двух нематических субфаз в литературе подтверждается методами ИК-спектроскопии и прецизионного термического анализа.

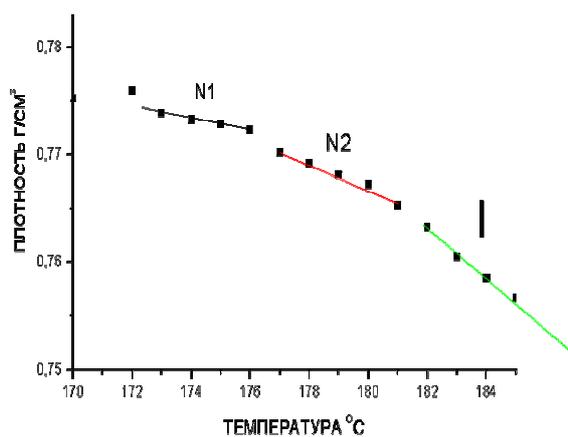


Рис. 3. Температурная зависимость плотности *n*-*n*-пропилоксикоричной кислоты

Следует отметить, что 3-АОЦБ является монотропным нематическим жидким кристаллом. Поэтому образование нематической фазы у него происходит только при резком охлаждении препарата. Таким образом, в исследуемой системе 3-АОЦБ является немезогенной добавкой к 3-АОКК.

На температурных зависимостях плотности исследуемых смесей 3-АОКК и 3-АОЦБ в интервалах существования нематической фазы, как и у *n-n*-пропил-оксикоричной кислоты, обнаружено наличие двух нематических субфаз.

Рассмотрим влияние добавок *n-n*-пропил-окси-*n'*-цианобифенила к *n-n*-пропил-оксикоричной кислоте. Система 3-АОКК – 3-АОЦБ представляет интерес с точки зрения наличия в ней двух типов межмолекулярных взаимодействий: диполь – дипольного, наиболее сильного из универсальных, и специфического – водородной связи.

Диполь – дипольное взаимодействие в системе может быть реализовано за счет антипараллельной диполь – дипольной ассоциации молекул 3-АОЦБ. Водородная связь как конкурирующий эффект супрамолекулярной организации по отношению к диполь – дипольной ассоциации, может возникнуть как между молекулами 3-АОКК

(Н...О), так и между молекулами 3-АОКК и 3-АОЦБ (Н...N).

В работе Завьялова [6] рассмотрены объемные свойства 4-(ω -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила, молекулы которого способны к реализации одновременно двух типов указанных межмолекулярных взаимодействий. Автор [6] указывает на способность молекул 4-(ω -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила к образованию цепочечных ассоциатов за счет Н-связывания. В то же время в нематической фазе, образуемой указанным соединением, не обнаружено двух нематических субфаз, характерных для гомологов рядов *n-n*-алкилоксибензойных и *n-n*-алкилокси-коричных кислот.

Рассмотрим, как влияют добавки 3-АОЦБ на объемные свойства 3-АОКК в интервалах существования обеих нематических субфаз. На рис. 4, а, б изображены зависимости плотности системы 3-АОКК – 3-АОЦБ от состава в нематических субфазах N_1 и N_2 , соответственно. Из рисунка 4 следует, что *n-n*-пропил-оксикоричная кислота в обеих нематических субфазах имеет более низкие значения плотности по сравнению со смесями.

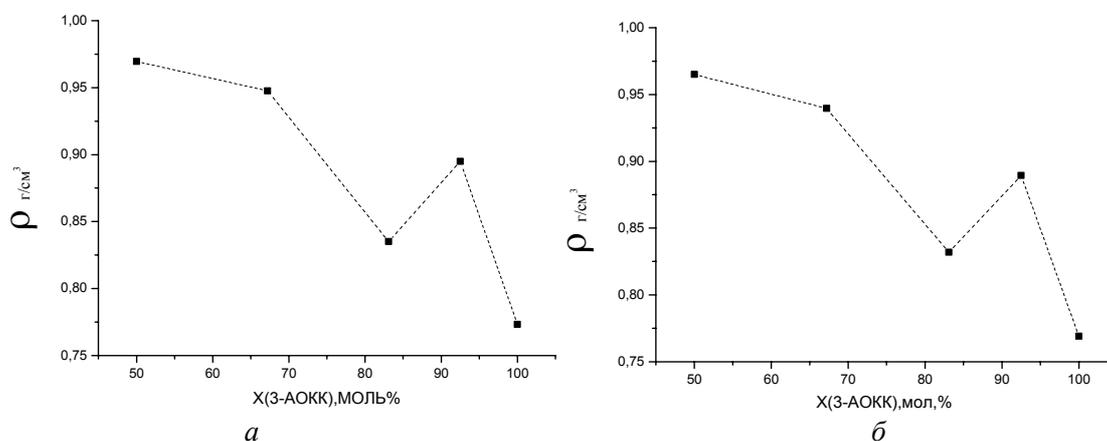


Рис. 4. Зависимость плотности системы *n-n*-пропил-оксикоричная кислота – *n-n*-пропил-окси-*n'*-цианобифенил от состава в нематической субфазе N_1 (а) и в нематической субфазе N_2 (б) при приведенной температуре $-2,5$ °С

Зависимости плотности системы *n-n*-пропил-оксикоричная кислота – *n-n*-пропил-окси-*n'*-цианобифенил от состава в обеих нематических субфазах имеют симбатный характер. Наибольшее значение плотности наблюдается для эквимольной смеси компонентов. Значения плотности сис-

темы при содержании 50,0 и 33,3 мол.% 3-АОЦБ весьма близки. Объяснить наиболее высокие значения плотности системы при соотношениях 3-АОКК : 3-АОЦБ 1:1 и 2:1 можно, на наш взгляд, образованием димеров и тримеров за счет водородного связывания.

Следует отметить, что димеры или ассоциаты *n-n*-пропилноксикоричной кислоты способны иметь менее плотную упаковку как в нематической субфазе 1, так и в нематической субфазе 2 (рис. 5), что можно связать с затруднением конформационной подвижности молекул 3-АОКК, ввиду наличия в их структуре двойной связи.

С экспериментальными данными по плотности системы коррелируют величины свободных молярных объемов (рис. 6). Смеси, имеющие боль-

шие значения плотности, имеют меньшие значения свободных молярных объемов.

Потеря анизотропной системой ориентационной упорядоченности при фазовом переходе характеризуется величиной скачка молярного объема. Поэтому он косвенно характеризует величину параметра порядка жидких кристаллов. В связи с этим были проанализированы величины скачков молярных объемов при фазовых переходах индивидуальных компонентов и их смесей.

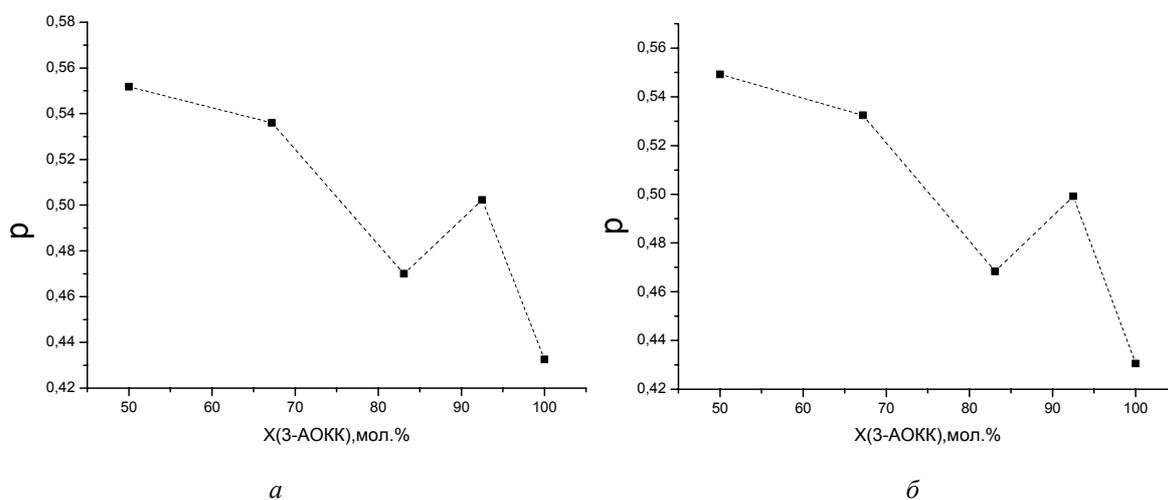


Рис. 5. Зависимость коэффициентов молекулярной упаковки системы *n-n*-пропоксикоричная кислота – *n-n*-пропилокси-*n*'-цианобифенил от состава в нематической субфазе N_1 (а) и в нематической субфазе N_2 (б) при приведенной температуре $-2,5$ °С

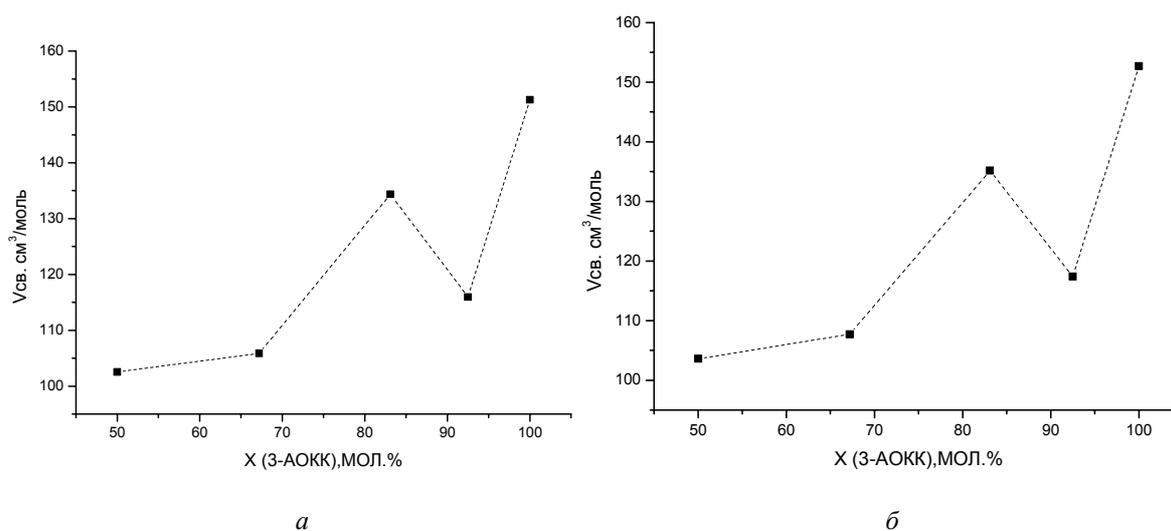


Рис. 6. Зависимость величин свободных молярных объемов системы *n-n*-пропоксикоричная кислота – *n-n*-пропилокси-*n*'-цианобифенил от состава в нематической субфазе N_1 (а) и в нематической субфазе N_2 (б) при приведенной температуре $-2,5$ °С

Из рисунка 7 следует, что при переходе из одной нематической субфазы в другую наибольшие структурные изменения претерпевает *n-n*-пропоксикоричная кислота, наименьшие – эквимольная смесь компонентов.

Иная картина наблюдается для коэффициентов термического расширения (рис. 8). Следует отметить, что в отличие от рассмотренных выше объемных свойств системы зависимости коэффициентов термического расширения от состава сис-

темы в нематических субфазах носят антибатный характер. В нематической субфазе 1 наибольшими значениями β обладают *n-n*-пропилноксикоричная кислота и смесь, содержащая 3-АОКК и 3-АОЦБ в молярном соотношении 2:1 (рис. 8). При увеличении концентрации 3-АОКК в системе до 92 мол.% коэффициент термического расширения падает. При дальнейшем росте концентрации 3-АОКК – растет.

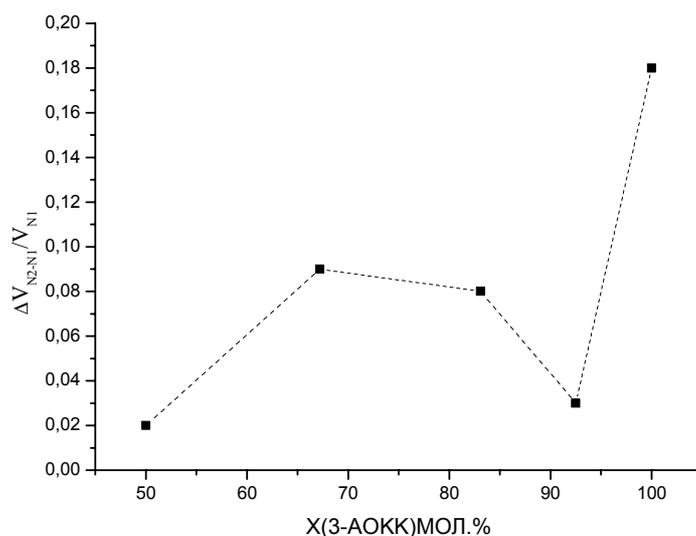


Рис. 7. Зависимость относительных величин скачков молярных объемов системы *n-n*-пропоксикоричная кислота – *n-n*-пропилнокси-*n'*-цианобифенил от состава при температуре перехода нематической субфазы 1 в нематическую субфазу 2

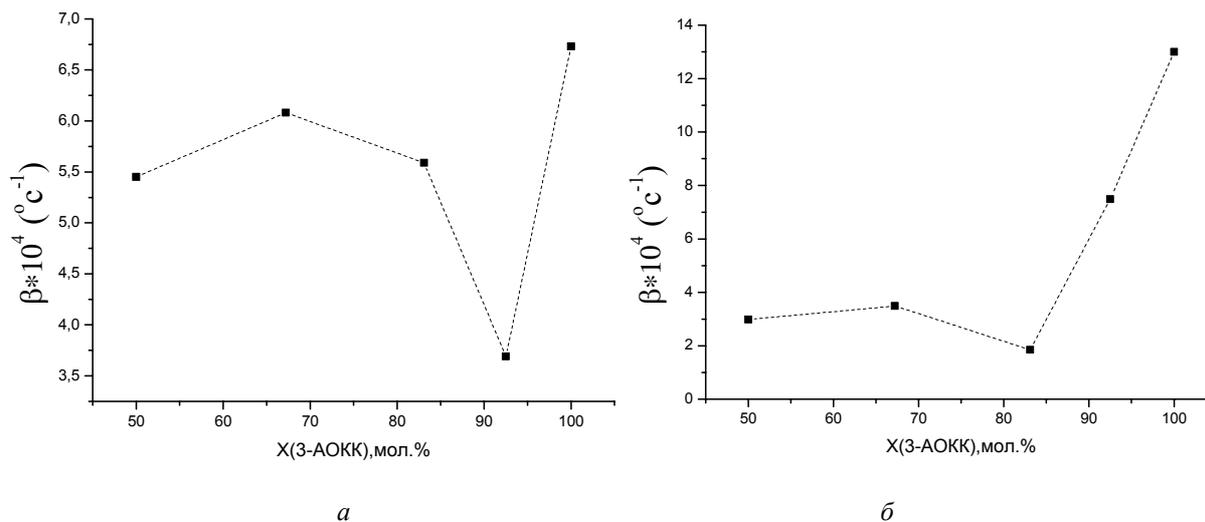


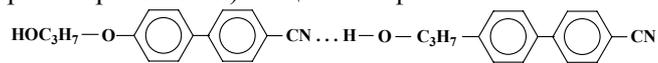
Рис. 8. Зависимость величин коэффициентов термического расширения системы *n-n*-пропоксикоричная кислота – *n-n*-пропилнокси-*n'*-цианобифенил от состава в нематической субфазе N_1 (а) и в нематической субфазе N_2 (б) при приведенной температуре $-2,5^\circ\text{C}$

Иная картина наблюдается в нематической субфазе 2. При содержании в системе от 50 до 83 мол. % 3-АОКК значения коэффициента термического расширения изменяются весьма незначительно. При дальнейшем росте концентрации 3-АОКК величины коэффициента термического расширения увеличиваются.

Следует отметить более высокие значения коэффициента термического расширения в области составов от 50 до 83 мол. % 3-АОКК в нематической субфазе 1. В нематической субфазе 2, наоборот, выше величины коэффициентов термического расширения системы в области составов, содержащих более высокие концентрации 3-АОКК.

В заключении рассмотрения объемных свойств системы 3-АОКК – 3-АОЦБ проведем сравнительный анализ объемных свойств эквимольной смеси компонентов и 4-(ω -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила, описанного в работе Завьялова [6]. В нематической фазе при T_{NI} 4-(ω -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенил имеет плотность 1,0706 г/см³, коэффициент молекулярной упаковки 0,682. Аналогичные характеристики эквимольной смеси 3-АОКК и 3-АОЦБ в нематической фазе 2 при температуре фазового перехода в смешанную двухфазную нематико-изотропную область составляют плотность 0,9647 г/см³, коэффициент молекулярной упаковки 0,549.

Объяснить обнаруженный экспериментальный факт можно меньшей конформационной подвижностью димеров 3-АОКК и 3-АОЦБ, ввиду затруднения вращения вокруг двойной связи углерод – углерод. По сравнению с димерами 4-(ω -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила



димеры с меньшей подвижностью одного из мономерных фрагментов не способны «упаковываться» плотнее, что и приводит к уменьшению плотности молекулярной упаковки исследуемой системы по сравнению с 4-(ω -гидроксипропилокси)-4'-цианобифенилом.

Заключение

Таким образом, методами поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы мезоморфные свойства системы: *n-n*-пропилоксикоричная кислота – *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенил. В области

существования нематической фазы обнаружены две подфазы, отличающиеся текстурами и объемными свойствами. Исследуемая система имеет две точки невариантного равновесия: метатектическую и эвтектическую.

Методом политермической дилатометрии исследованы объемные свойства системы. Проведен анализ температурных и концентрационных зависимостей объемных свойств системы. Установлено образование цепочечных ассоциатов между *n-n*-пропилоксикоричной кислотой и *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенилом за счет водородного связывания при молярном соотношении компонентов 1:1 и 2:1.

Список литературы / References

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с. [Len Zh.-M. Supramolekulyarnaya khimiya: Kontseptsii i perspektivy (Lehn Jean-Mari. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives). Novosibirsk: Nauka, 1998. 334 p. (in Russian).]
2. Torgova S. I., Komitov L., Strigazzi A. Spontaneous chiral domains in the nematic phase of achiral *trans*-4-alkylcyclohexanecarboxylic acids // Liq. Cryst. 1998. Vol. 24, № 1. P. 131–141.
3. Paleos C. M., Tsiourvas D. Invited article. Supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals // Liq. Cryst. 2001. Vol. 28, № 8. P. 1127–1161.
4. Bahadur B. Handbook of Liquid Crystals, 1998. 231 p.
5. Носикова Л. А. Фазовые равновесия в системах, содержащих мезоморфные кислоты: дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 190 с. [Nosikova L. A. Fazovye ravnovesiya v sistemakh, soderzhashchikh mezomorfnye kisloty (Phase equilibrium in systems, containing mesomorphic acids): dis. ... kand. khim. nauk. Moscow, 2007. 190 p. (in Russian).]
6. Завьялов А. В. Синтез, мезоморфные и физические свойства мезогенных бифенилов и азобензолов с активными терминальными и латеральными заместителями: дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2005. 129 с. [Zav'yalov A. V. Sintez, mezomorfnye i fizicheskie svoystva mezogennykh bifenilov i azobenzolov s aktivnymi terminal'nymi i lateral'nymi zamestitelyami (Synthesis, mesomorphic and physical properties of mesogenic biphenyls and azobenzenes with active terminal and lateral substituents): dis. ... kand. khim. nauk. Ivanovo, 2005. 129 p. (in Russian).]
7. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с. [Blinov L. M. Elektro- i magnitooptika zhidkikh kristallov (Electro- and magnitooptics of liquid crystals). Moscow: Nauka, 1978. 384 p. (in Russian).]

8. Румянцев В. Г., Березин П. Д., Блинов Л. В. Ориентационный порядок и молекулярные параметры жидких кристаллов с положительной диэлектрической анизотропией // Кристаллография. 1973. Т. 18, вып. 5. С. 1104–1107. [Rumyantsev V. G., Berezin P. D., Blinov L. V. Orientatsionnyy poryadok i molekulyarnye parametry zhidkikh kristallov s polozhitel'noy dielektricheskoy anizotropiey (Oriental order and molecular parameters of liquid crystals with positive dielectric anisotropy) // Kristallografiya (Rus. J. Crystallography). 1973. Vol. 18, Iss. 5. P. 1104–1107. (in Russian).]
9. Трофимов А. Н., Куватов З. Х., Мамаева Л. С., Хуснуллин Ф. М. Расчет главных поляризуемостей молекул гомологов *p-n*-алкоксибензойной кислоты по показателям преломления нематической мезофазы // Кристаллография. 1977. Т. 22, вып. 1. С. 204–206. [Trofimov A. N., Kuvatov Z. Kh., Mamaeva L. S., Khusnullin F. M. Raschet glavnykh polyarizuemostey molekulyarnykh gomologov *p-n*-alkoksibenzoynoy kisloty po pokazatelyam prelomleniya nematicheskoy mezofazy (Calculation of principal polarizabilities of *p-n*-alkoxybenzoic acid homologous molecules via the refractive coefficients of the nematic mesophase) // Kristallografiya (Rus. J. Crystallography). 1977. Vol. 22, Iss. 1. P. 204–206. (in Russian)].
10. de Jew W. H. Liquid crystalline materials: physical properties and intermolecular interactions // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1983. A 309. P. 217–229.
11. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с. [Kitaygorodskiy A. I. Molekulyarnye kristally (Molecular crystals). M.: Nauka, 1971. 424 p. (in Russian).]
12. Petrov M., Anachkova E., Kirov N., Ratajczak H., Baran J. IR Spectroscopic investigations of peculiar behavior of 4-*n*-alkoxybenzoic acids in their mesomorphic state. 1. Nonaligned // J. Mol. Liq. 1994. № 61. P. 221.
13. Petrov M. B., Braslau A., Levelut A. M., Durand G. Surface induced transitions in the nematic phase of 4-*n*-octyloxybenzoic acid // J. Phys. II (France). 1992. № 2. P. 1159.
14. Frunza L., Frunza S., Petrov M., Torgova S. I. Dielectric and DSC investigations of 4-*n*-substituted benzoic and cyclohexane carboxylic acids. 1. Textural changes in homologous 4-*n*-alkoxybenzoic acids // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. № 6. P. 215.
15. Zugenmaier P., Bock I., Schacht J. The molecular and crystal structures of three 4-(*n*-cyanoalkoxy)benzoic acids and of 1:1 ordered mixed crystal of 4-(*n*-cyanobutyloxy)benzoic acid 4-(*n*-cyanopentyloxy) benzoic acid formed by hydrogen bonding // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. Vol. 392. P. 31–47.

Поступила в редакцию 8.09.2014 г.