

УДК 532.783 : 541.48

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНАМИ

*Мирная Т. А., Присяжный В. Д., Щербаков В. А.*

Настоящий обзор знакомит с последними достижениями в области химии ионных расплавов и жидкокристаллов (ЖК). Описаны новые ЖК — расплавы солей с органическими ионами. Рассмотрены особенности их термодинамического и транспортного поведения, структура и оптические свойства. Показана роль электростатических взаимодействий, а также параметров катионов и анионов в стабилизации ионной мезофазы. Проанализированы закономерности формирования ЖК в бинарных солевых мезогенных системах в зависимости от характера межионных взаимодействий. Обсуждаются возможности практического использования нового класса ЖК.

Библиография — 77 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1429
II. Термодинамические свойства ионных мезогенов . . . . .	1432
III. Структура, оптические свойства ионных мезогенов . . . . .	1436
IV. Транспортные свойства ионных мезофаз . . . . .	1441
V. Бинарные системы ионных мезогенов . . . . .	1443

### I. ВВЕДЕНИЕ

Удивительнейшее из состояний агрегации вещества — жидкокристаллическое — возникает в результате определенных разрушений кристаллической решетки при плавлении (термотропные ЖК) или растворении (лиотропные ЖК) мезогенного вещества.

Основная проблема химии ЖК — выяснить, какие особенности строения молекул мезогенов и их взаимодействий предопределяют существование мезоморфной фазы. В этой связи особый интерес представляют ионные жидкокристаллические расплавы, где основную роль в стабилизации ЖК-состояния играет электростатический фактор [1].

Расплавами называют ту часть интервала жидкого состояния вещества, к описанию которой применим квазикристаллический подход [1, 2]. Структура и свойства солевых расплавов, состоящих из простых ионов, изучены весьма подробно. Их можно отнести к своего рода модельным объектам, хотя наряду с возможностями проведения упрощенных экспериментов и бесспорностью толкования получаемых результатов интенсивность изучения расплавов с одноатомными ионами стимулирована и их широким практическим использованием [2, 3]. В последнее время физикохимики обратились к солевым расплавам с полиатомными ионами. Это обусловлено не только необходимостью развития теории жидкого состояния, но и рядом технологических требований современного производства. Привлекают исследователей низкие температуры плавления, легкость образования солевых стекол и другие свойства расплавов со сложными ионами [4—6].

До недавнего времени исследовались, в основном, расплавы неорганических солей, хотя органические соли значительно расширяют и разнообразят объекты изучения и использования. Благодаря легкости варьирования формы, размера оболочки отталкивания органического иона<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Под оболочкой отталкивания многоатомного иона следует понимать поверхность, огибающую сферы отталкивания внешних атомов, входящих в сложный ион; при этом радиус сферы отталкивания атома, согласно Убелоде, совпадает с его кристаллохимическим радиусом при данном типе связи и координации (библиографию см. в [1]).

а также величины и распределения плотности кулоновского заряда на нем, расплавы органических солей позволяют получать жидкости с различным характером межчастичных взаимодействий с ожидаемыми, и подчас необычными свойствами.

Главным препятствием в широком изучении и использовании расплавов органических солей явилась их низкая термическая устойчивость. Известно [4], что нестабильность солевых расплавов бывает «внутренней», обусловленной энергией межатомных связей в пределах иона, а также «внешней», обусловленной возмущающим влиянием примесных ионов, молекул, атомов.

Оказалось, что в большинстве случаев нестабильность органических ионных расплавов является «внешней», следовательно, ее можно избежать. Уббелоде с сотр. [7, 8] определили ряд примесей, влияющих на стабильность расплавов с органическими ионами, и сформулировали требования к синтезу и исследованию таких солей. Так, одно из основных условий работы с расплавленными органическими солями — отсутствие в расплаве молекулярного или атомарного кислорода, примесных ионов переходных металлов и  $\text{OH}^-$ -ионов.

Соблюдение тщательных мер предосторожности при проведении экспериментов с расплавами органических солей позволило накопить довольно обширные сведения об их физико-химических свойствах [9—12].

Наиболее систематически изучены расплавы солей *n*-алкановых кислот. Многие представители этого класса солей обнаружили уникальные свойства. Так, в определенном температурном интервале — от температуры плавления ( $T_{\text{пп}}$ ) до температуры просветления мезофазы ( $T_{\text{пп}}$ ) — большинство из них существует в вязком, оптически анизотропном состоянии, полностью аналогичном ЖК [13].

Напомним, что ЖК — это жидкости с постоянной анизотропией физических свойств, имеющие одномерную (нематики, холестерики) или двумерную (смектики) упорядоченность в пространстве.

Жидким кристаллам принадлежит важная роль в современных областях науки и техники [14—27]. Несомненный интерес представляют любые новые данные о ЖК-веществах, тем более опровергающие ранее принятые мнения, что способность образовывать ЖК или мезофазы присуща только сложным органическим молекулам с ярко выраженной анизометричностью [14, 15].

Действительно, длинные палочкообразные или цилиндрические, а также дискообразные молекулы чаще всего являются мезогенами (т. е. веществами, образующими ЖК или мезофазы). Однако еще В. К. Фредерикс [16], один из основоположников физики ЖК, предостерегал от преувеличения роли анизометричности мезогенов: «...так как известны жидкости с длинными молекулами, не обладающие анизотропной жидкой фазой, то несомненно, что сравнительно большая вытянутость молекулы не является достаточным условием наличия анизотропной фазы. В сущности, нельзя даже утверждать, что условие это необходимо».

В настоящее время среди ЖК все чаще встречаются мезогенные вещества с нетрадиционным строением и формой молекул, как, например, ионно-построенные органические и неорганические соединения [1, 13, 20, 21]. Такие мезогены расширяют область существования мезогенных веществ из органической химии в неорганическую.

Жидкокристаллические свойства солей карбоновых кислот были обнаружены еще в 1910 г. Форлендером при плавлении длинноцепочечных гомологов, называемых мылами [14]. Мезофазы этих солей сходны с жидкими мылами и по аналогии были названы смектическими, от греческого слова «смектос» — мылоподобный. Впоследствии оказалось, что смектическая модификация ЖК часто встречается и у других (несолеобразующих) классов веществ. Однако, дав название двумерно упорядоченному типу ЖК-систем, сами мезофазы солей карбоновых кислот на протяжении многих последующих десятилетий практически не привлекали внимания исследователей. И только благодаря работам Вэлда с сотр.

[28, 29], а также Скулиоса и др. [30—33] во многом стала понятной структура мезофаз и механизм плавления солей высших гомологов жирных кислот.

Жидкие кристаллы, образованные мылами, ничем не выделяются среди других классов смектических ЖК и подчиняются общим для них закономерностям: их молекулы имеют ярко выраженную анизометрию (отношение длины к ширине для которых превышает 5) и обладают постоянным диполем, действующим перпендикулярно длинной оси молекулы [14].

Открытие Уббелоде [34] ЖК-свойств у солей низших гомологов алкановых кислот (от пропионовой до каприловой) было неожиданным и даже сенсационным.

Во-первых, частицами, составляющими эти мезофазы, являются квазиглобулярные ионы: неорганические катионы и карбоксилат-анионы, отношение длины к ширине для которых не превышает 2. Таким образом, основное геометрическое требование, предъявляемое к частицам всех ранее известных мезогенных веществ [14], в данном случае не оправдывается.

Во-вторых, в отличие от классических ЖК, образованных электронейтральными молекулами, солевые мезофазы имеют высокое отношение электростатических зарядов к общему числу атомов. Кроме того, радиусы оболочек отталкивания карбоксилат-анионов рассматриваемой группы солей мало отличаются от таковых для известных многоатомных анионов неорганических немезогенных солей (табл. 1). Таким образом, солевые мезофазы являются анизотропными ионными расплавами.

В-третьих, в большинстве случаев имеется значительное различие в радиусах оболочек отталкивания катионов и карбоксилат-анионов, т. е.  $r_K/r_a < 1$  (табл. 2). По аналогии с неорганическими солями такое отношение размеров катион/анион должно благоприятствовать постадийному позиционному разупорядочению сначала катионной, а потом анионной подрешетки кристалла, и, следовательно, предопределять существование высокопроводящей твердой фазы (твердого электролита).

Таблица 1

Характеристики полиатомных анионов некоторых немезогенных и мезогенных солей [8]

Анион	Радиус оболочки отталкивания, Å	Отношение заряд/(число атомов)
SCN <sup>-</sup>	2,20	1:3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,32	1:4
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,36	1:5
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,60	1:7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,82	1:10
н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,04	1:13
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,28	1:16

Таблица 2

Отношение радиусов катионов и анионов и различие удельной электропроводности между расплавом и кристаллом при  $T_{\text{пл}}$  немезогенных солей и  $T_{\text{пр}}$  мезогенных солей [8]

Соль	$r_K/r_a$	$\gamma_{\text{Ж}}/\gamma_{\text{тв}}$	Особенность термического поведения
AgCl	0,62	30	Твердый электролит
AgBr	0,57	20	То же
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> Na	0,35	13	Мезогенная соль
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO <sub>2</sub> Na	0,30	8	То же
н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> Na	0,32	—	»

Приведенные факты вместе с данными по электропроводности (табл. 2) заставили Уббелоде [8] в свое время предположить, что мезофазы солей низших карбоновых кислот являются не истинными жидкостями, а высокопластичными твердыми модификациями, в которых только анионы организованы в кристаллическую решетку, а катионная подрешетка разупорядочена. Однако измерения сдвиговых усилий однозначно показали [35], что солевые мезофазы являются истинными жидкостями во всем температурном интервале их существования от  $T_{\text{пп}}$  до  $T_{\text{пп}}$ , причем жидкостями с постоянной анизотропией физических свойств. Впоследствии были обнаружены аналогичные анизотропные расплавы со структурой смектической модификации типа А и у солей ароматических кислот и щелочных металлов [36], а также у галогенидов низших гомологов  $\text{n}$ -алкиламмония [37].

Ионные анизотропные расплавы получили название ионных жидкких кристаллов (ИЖК). Их можно было бы определить как термодинамически равновесные жидкости с постоянной анизотропией физических свойств, состоящие из противоположно заряженных ионов. Основной структурной единицей ИЖК в отличие от молекулярных ЖК является мезоген-ион, а не мезоген-молекула. Поскольку существование мезофазы предопределяет выраженная анизотропия межчастичных взаимодействий [15], то в молекулярных ЖК с преобладающим ван-дер-ваальсовым характером межмолекулярных взаимодействий необходимым признаком мезоген-молекулы должна быть анизометричность формы, а в ИЖК с доминирующим электростатическим характером межчастичных взаимодействий необходимым признаком мезоген-иона должна быть анизотропия распределения кулоновского заряда, а геометрия иона уже не является решающей.

Рассмотрим свойства нового класса ЖК, структурные особенности его характерных представителей, а также связь мезоморфизма с природой ионных составляющих расплава.

## II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ МЕЗОГЕНОВ

Изучение термодинамических функций ЖК, их изменений при мезоморфных фазовых переходах — важный этап в выявлении природы межчастичных взаимодействий и механизмов фазовых переходов. Большинство имеющихся данных о термодинамических свойствах органических солей полно отражено в справочнике-обзоре, подготовленном Франзозини и Санези [12]. Тем не менее склонность большинства солей с органическими ионами к образованию переохлажденных и метастабильных состояний весьма усложняет интерпретацию получаемых термодинамических данных; имеется большое число невоспроизведенных и неоднозначных результатов.

В основном изучены температуры фазовых переходов: это касается гомологических серий алканоатов щелочных металлов, таллия, аммония, некоторых металлов второй основной группы периодической системы, ряда переходных металлов (цинка, кадмия, свинца, марганца и др.), некоторых солей ароматических карбоновых кислот [12, 36]. Энталпии и энтропии плавления и просветления мезофазы изучены для алканоатов щелочных металлов, таллия, ряда переходных металлов, хлоридов однозамещенного  $\text{n}$ -алкиламмония [12, 37—41], но только для двух солей из группы ИЖК — изовалерата и бутират натрия — получена полная картина термического изменения термодинамических свойств.

Сравнительный анализ параметров плавления и просветления мезофазы (табл. 3) для трех групп веществ — немезогенных неорганических солей, ИЖК и молекулярных ЖК — позволяет сделать некоторые важные выводы.

1. Ионным мезогенам свойственны относительно низкие энталпии плавления, как и молекулярным ЖК и солям без конформационно гибких цепей [42].

Таблица 3

## Параметры плавления и просветления немезоморфных и мезоморфных солей и классических ЖК

Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{К}$	$T_{\text{пр}}, \text{К}$	$\Delta H_{\text{пл}},$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{пр}},$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}},$ Дж/(моль·К)	$\Delta S_{\text{пр}},$ Дж/(моль·К)	$\Delta V_{\text{пл}}/V_{\text{тв}}, \%$	$\Delta V_{\text{пр}}/V_{\text{ЖК}}, \%$	$\Delta V^*/V_{\text{тв}}, \%$	Ссылки
Немезоморфные соли										
NaNO <sub>3</sub>	577		14,6		25,3		10,7			[1]
NaCl	1075		30,1		28,0		25,0			[1]
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na	603		17,9		29,7		3,9			[8]
Ионные жидкие кристаллы										
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> Na	529	597	6,2	1,5	11,7	2,5	6,8	3,4	17,4	[8]
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO <sub>2</sub> Na	461	553	4,2	0,8	9,1	1,3	3,9	3,6	13,6	[8]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO <sub>2</sub> Na	498	631	10,9	2,0	21,8	3,2				[12]
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NH <sub>3</sub> Cl	490	526	6,6	2,2	13,4	4,2				[37]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO <sub>2</sub> Tl	455	487	5,4	3,0	12,1	6,3				[12]
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> K	626	677	10,8	5,0	17,3	7,4				[12]
Классические жидкие кристаллы										
<i>n</i> -Азоксанизол	391	409	29,4	0,6	75,3	1,4	11,0	0,4		[12, 27]
<i>n</i> -Азоксифенетол	303	441	26,9	1,4	88,7	3,1	8,4	0,6		[14, 27]
Холестерилпропионат	371	385	23,1	0,4	62,3	1,1				[23]
Стеарат натрия	387	553	21,7	2,2	56,0	3,8				[12]
Миристат кадмия	374	400	43,0	1,6	115,0	4,0				[38]

Примечание.  $\Delta V_{\text{пл}} = V_{\text{М}} - V_{\text{тв}}$ , где  $V_{\text{М}}$  — объем мезофазы при  $T_{\text{пл}}$ ,  $V_{\text{тв}}$  — объем твердой фазы при  $T_{\text{пл}}$ ;  $\Delta V_{\text{пр}} = V_{\text{ЖК}} - V_{\text{ЖК}}$ , где  $V_{\text{ЖК}}$  — объем изотропного расплава при  $T_{\text{пр}}$ ,  $V_{\text{ЖК}}$  — объем мезофазы при  $T_{\text{пр}}$ ,  $\Delta V^* = V_{\text{ЖК}} - V_{\text{тв}}$ .

2. Величина  $\Delta S_{\text{пл}}$  ионных мезогенов чрезвычайно мала [9—20 Дж/(моль·К)] в сравнении с  $\Delta S_{\text{пл}}$  молекулярных ЖК [ $\sim 70$  Дж/(моль·К)] и неорганических солей [ $\sim 25$  Дж/(моль·К)]. Часто она даже меньше  $\Delta S_{\text{пл}}$  инертных газов [ $\sim 14$  Дж/(моль·К)].

3. Величины  $\Delta H_{\text{пп}}$  и  $\Delta S_{\text{пп}}$  для ИЖК имеют такой же порядок, что и для обычных ЖК.

4. Значения  $\Delta S_{\text{пп}}$  для ИЖК в 2—5 раз меньше  $\Delta S_{\text{пл}}$ .

5. Относительные изменения объема при плавлении и просветлении ИЖК приблизительно одинаковы, в то время как для молекулярных ЖК относительное изменение объема при  $T_{\text{пп}}$  на порядок меньше относительного изменения объема при  $T_{\text{пл}}$ . Относительное изменение объема ионных мезогенов при переходе кристалл—изотропный расплав через мезофазу ( $\Delta V^*/V_{\text{тв}}$ , см. табл. 3) имеет такой же порядок, что и относительное изменение объема при переходе кристалл—изотропный расплав для обычных неорганических солей.

Низкие энталпия и энтропия плавления ИЖК — признак позиционного разупорядочения, свойственного кристаллу с квазисферическими молекулами, состоящими из небольшого числа атомов [42]. Однако тот факт, что  $\Delta S_{\text{пл}}$  ионных жидкких кристаллов часто меньше величины 14 Дж/(моль·К), характерной для механизма образования простых позиционных дефектов, свидетельствует, по-видимому, о кооперативном позиционном разупорядочении кристаллической решетки при  $T_{\text{пл}}$  [42].

При плавлении ионных мезогенов кооперативное позиционное разупорядочение может состоять в том, что каждая группа соседних ионов и составляющих их атомов коллективно смещается из равновесного положения в кристалле, образуя локальные структуры или домены с ЖК-упорядоченностью. Если при плавлении образуются смектические ИЖК, то расположение ионов в таких доменах должно сохранять дальний ориентационный порядок в сочетании с трансляционной периодичностью в двух измерениях. Косвенным термодинамическим отражением сохранения частичного позиционного порядка в ИЖК является весьма заметное возрастание объема при  $T_{\text{пп}}$  в случае бутирата и изовалерата натрия, сравнимое с изменением объема при плавлении.

Характерной особенностью изученных ИЖК является отсутствие мезоморфного полиморфизма (существует лишь одна ЖК-фаза).

Влияние на термодинамику мезоморфного состояния длины алифатической цепи аниона или катиона изучено для гомологических серий  $n$ -алкоаноатов щелочных металлов, таллия, некоторых переходных металлов, хлоридов однозамещенного  $n$ -алкиламмония [12, 36—41].

На рис. 1 приведены зависимости термодинамических параметров фазовых переходов ( $T_{\text{пп}}$ ,  $\Delta S_{\text{пл}}$ ,  $\Delta S_{\text{пп}}$ ) от длины алифатической цепи мезоген-иона ( $n$ ) в некоторых гомологических сериях ИЖК. Анализ представленных данных приводит к заключению, что

1) существует четно-нечетное альтернирование термодинамических параметров перехода ИЖК — изотропный расплав, которое сглаживается с ростом длины алкильной цепи  $n$ ;

2) зависимость  $T_{\text{пп}}$  от  $n$  обнаруживает неострый максимум при  $n = 5 \div 8$ ;

3) отсутствует какая-либо простая зависимость  $\Delta S_{\text{пл}}$  от  $n$ ;

4) с ростом длины алкильной цепи мезоген-иона монотонно уменьшаются  $\Delta S_{\text{пп}}$  и  $\Delta H_{\text{пп}}$ .

Сформулированные закономерности качественно совпадают с общими закономерностями термодинамического поведения в пределах известных гомологических серий классических смектических ЖК [43], поскольку во всех случаях определяющую роль играют размеры алкильного радикала. Так, четно-нечетное альтернирование — следствие разного вклада в длину и поляризуемость углеводородной цепи иона или молекулы четного и нечетного атома углерода.

Уменьшение  $\Delta S_{\text{пп}}$  и  $\Delta H_{\text{пп}}$  с ростом  $n$  может быть связано либо с относительным возрастанием упорядочения изотропного расплава, либо с уменьшением упорядоченности мезофазы вблизи  $T_{\text{пп}}$ . Данные рентгено-

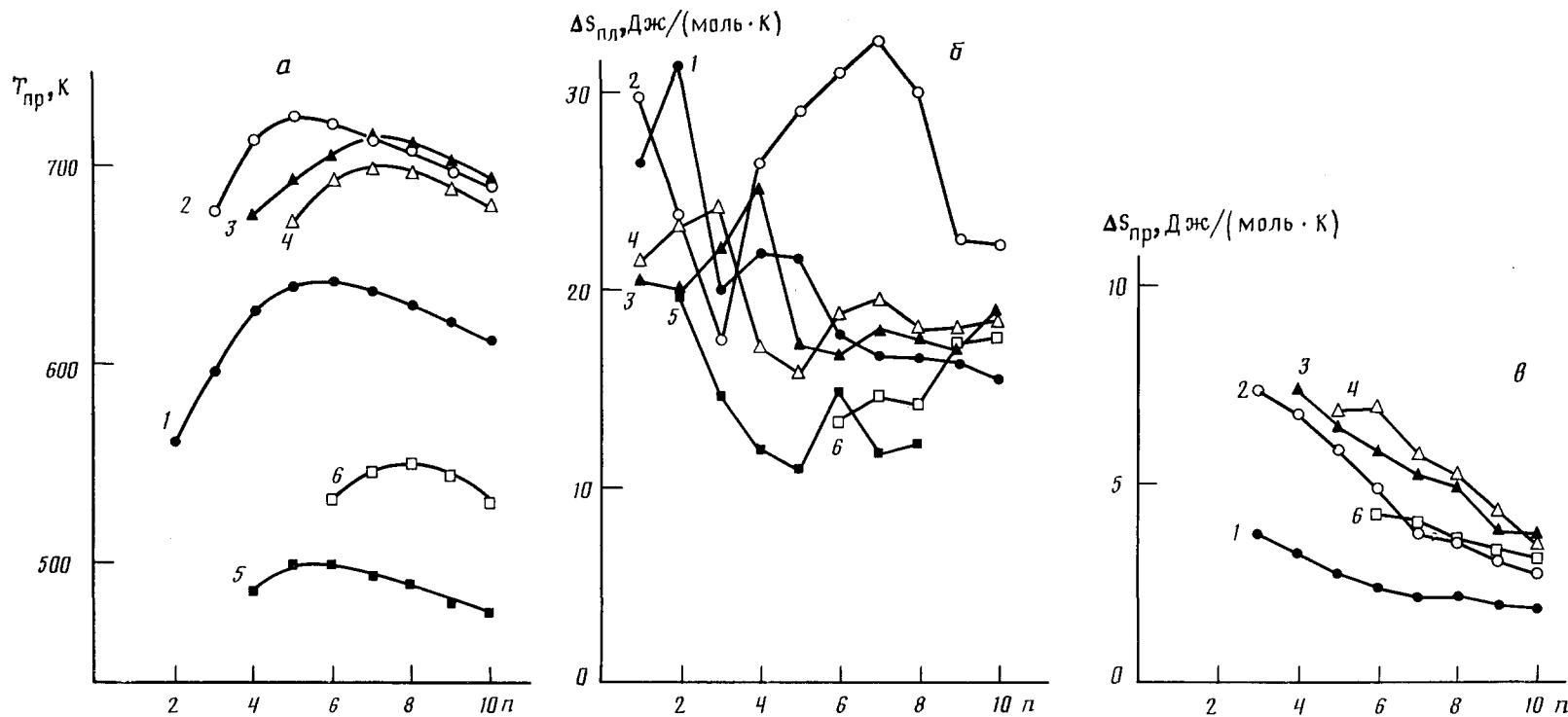


Рис. 1. Зависимости температуры просветления (а), энтропии плавления (б) и энтропии просветления (в) мезофазы от числа атомов углерода в алифатической цепи мезоген-иона для гомологических серий солей: 1 —  $C_nH_{2n+1}CO_2Na$ , 2 —  $C_nH_{2n+1}CO_2K$ , 3 —  $C_nH_{2n+1}CO_2Rb$ , 4 —  $C_nH_{2n+1}CO_2Cs$ , 5 —  $C_nH_{2n+1}CO_2Tl$ , 6 —  $C_nH_{2n+1}NH_3Cl$  [12, 37]

графического исследования алконоатов таллия [44] свидетельствуют о возрастании разупорядочения алкановых цепей анионов в мезофазе вблизи  $T_{\text{пп}}$  с ростом  $n$ .

Немногочисленные исследования суммарного изменения энтропии органических солей при переходе от кристаллического состояния при 0 или 298 К к изотропно-жидкому состоянию говорят о выраженном росте  $\sum \Delta S$  с увеличением длины алкильного радикала [40]. Как известно, подобное возрастание полной энтропии в гомологических рядах гибких молекул обусловлено доминирующим ростом конфигурационной составляющей энтропии. Таким образом, для длинноцепочечных гомологов алконоатов и солей алкиламмония основной механизм плавления состоит в разупорядочении алкановых цепей.

Для гомологов солей с короткими алкильными радикалами ( $n \leq 7$ ), где преобладает электростатический характер межионных взаимодействий, механизм плавления, по-видимому, несколько иной, мы его обсудим позже в связи со структурной информацией для ИЖК. Именно основным вкладом электростатического взаимодействия в общую энергию стабилизации ионной мезофазы можно объяснить высокую чувствительность термостабильности ИЖК к природе составляющих ее ионов. Так, из рис. 1, а следует, что ЖК-состояние не реализуется в карбоксилатах лития; в гомологических сериях солей других щелочных металлов существование мезофазы зависит от длины алкильного радикала, например, соли натрия образуют мезофазу при  $n \geq 2$ , соли калия — при  $n \geq 3$ , соли рубидия — при  $n \geq 4$ , а соли цезия — при  $n \geq 5$ .

В работе [45] были проанализированы параметры катионов и карбоксилат-анионов, составляющих солевую мезофазу, а именно, поляризующая сила катионов  $z_k/r_k^2$  и отношение радиусов катионов и анионов  $r_k/r_a$ . Такой анализ позволил сформулировать эмпирическое соотношение, суть которого сводится к следующему: ионная мезофаза может существовать в расплавах солей алкановых кислот, если

$$z_k/r_k^2 \leq 1,05, \quad r_k/r_a \leq 0,4. \quad (1)$$

Конечно, это соотношение приближенное, однако оно удовлетворительно выполняется для двенадцати гомологических серий  $n$ -алконоатов одновалентных и двухвалентных металлов [45]. Главное значение соотношения (1) в том, что оно выявляет возможность формирования ЖК-упорядоченности в солевом расплаве в связи с природой катионов и анионов.

### III. СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ МЕЗОГЕНОВ

Хотя структура ИЖК установлена еще недостаточно подробно, в настоящее время предложена модель строения ионной мезофазы, основанная на данных поляризационных, рентгенографических и ЯМР-исследований бутиратов и изовалерата натрия [46—48], капрата калия [49],  $n$ -алконоатов таллия и натрия [44, 50—52] и метилпентаноатов натрия [53].

Оптическими поляризационными исследованиями однозначно установлено, что мезофазы солей низших алкановых кислот являются гомогенными жидкокристаллическими фазами типа смектика А [44, 48]; о существовании во всем температурном интервале стабильности ИЖК лишь одной смектической фазы свидетельствуют также спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$  алконоатов натрия. Так, в работах [47, 51, 53] установлено, что во всех исследованных солях натрия константа квадрупольного взаимодействия, вычисленная из квадрупольного расщепления первого порядка спектра ЯМР  $^{23}\text{Na}$ , обнаруживает монотонную температурную зависимость.

Основной принцип расположения ионов солей карбоновых кислот в конденсированном состоянии продиктован комбинацией сильных электростатических взаимодействий катионов и анионов и слабых ван-дер-

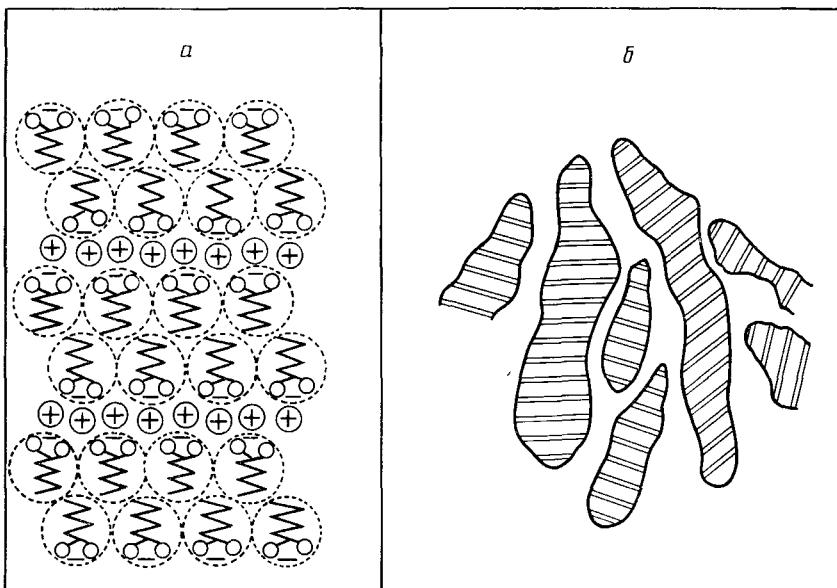


Рис. 2. Схематическое изображение слоистой структуры ионного жидкого кристалла (по данным работ [46—48]): *а* — взаимное расположение карбоксилат-анионов и катионов металла в ЖК-доменах; *б* — возможная текстура катион-анионных слоев, образующих домены в ионной мезофазе

ваальсовых взаимодействий органических цепей анионов. Ионные группы должны находиться во взаимном контакте, но так, чтобы неполярные объемные органические части карбоксилат-анионов укладывались в соответствии с требованиями плотной упаковки. Выполнение этого условия приводит к существованию электростатических «сэндвичевых» слоев катионов металлов, расположенных вблизи отрицательно заряженных карбоксильных групп алкановых анионов (рис. 2). Такая слоевая сегрегация ионов практически исключает неблагоприятное взаимодействие кулоновских зарядов с алифатическими цепями, диэлектрические постоянные которых низки.

Таким образом, в жидкокристаллическом карбоксилатном расплаве первую координационную сферу катиона составляют только анионы, что соответствует модели строения ионных расплавов по Темкину [42], тогда как первую координационную сферу аниона составляют и катионы, и анионы. Естественно, что энергия кулоновского взаимодействия двух ближайших катионов в одном и том же электростатическом слое будет значительно превышать энергию такого взаимодействия между катионами, принадлежащими двум соседним электростатическим «сэндвичам».

Расположение электростатических «сэндвичей» в пространстве может быть различно в разных солях, поскольку упаковка ионов контролируется кулоновскими силами, действующими как в каждом «сэндвиче», так и между соседними «сэндвичами». При этом величина этих сил должна, по-видимому, зависеть как от природы катионов металла, так и от размера углеводородной цепи карбоксилат-аниона, экранирующей электростатические взаимодействия между соседними «сэндвичами». В ионных жидкокристаллических расплавах кулоновские взаимодействия охватывают более десяти тысяч ионов [8], тем самым способствуя их взаимному упорядочению. Исходя из этого, сила электростатических взаимодействий должна оказывать влияние и на размеры ЖК-доменов в солевых расплавах, и на параметр порядка ИЖК.

Оптические поляризационные исследования низших карбоксилатов натрия [48] показали, что в ряду гомологов от бутиратов до гептаната натрия имеется заметное изменение размеров ЖК-доменов (табл. 4). Установлено уменьшение величины доменов с относительным увеличением органической части карбоксилат-аниона в ряду родственных со-

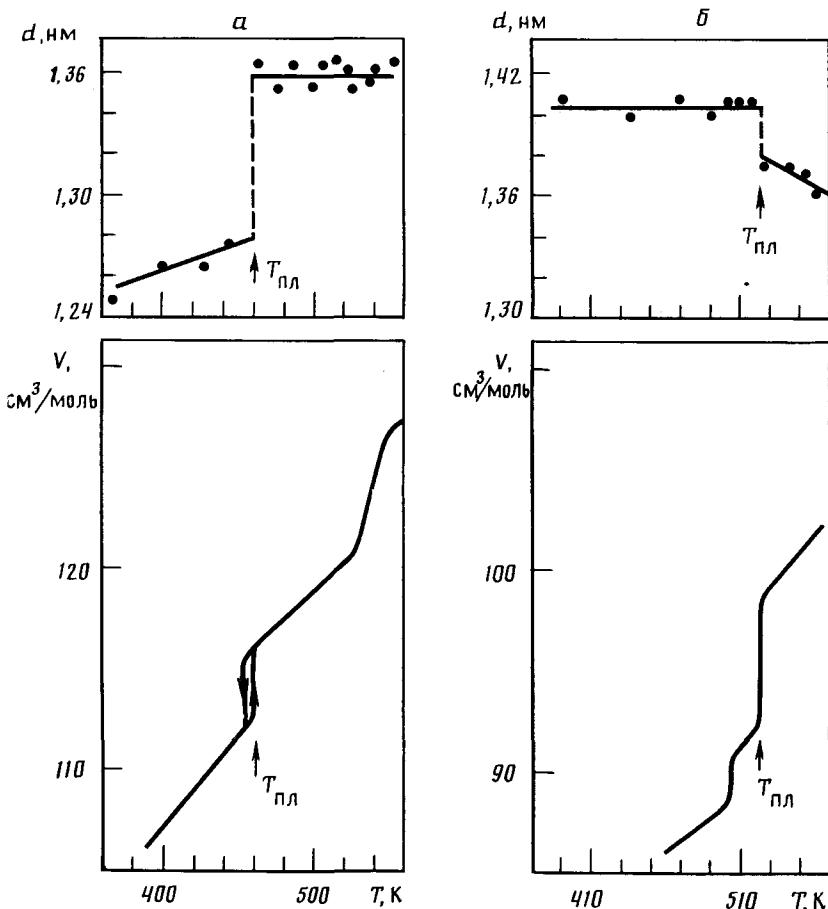
Таблица 4

Размер ЖК-домена и термостабильность ионной мезофазы карбоксилатов натрия

Соль	Размер домена, $10^{-6}$ м [48]	$T_{\text{пп.}}$ , К [12]
изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{Na}$	500	556
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Na}$	20	597
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{Na}$	15	626
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{Na}$	10	631
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2\text{Na}$	7	634

лей, что отражает возрастание экранирования электростатического поля. Однако очевидных простых критериев оценки абсолютного размера ЖК-домена в других гомологических сериях пока не найдено. Так, не вполне понятным остается значительное возрастание (в  $\sim 25$  раз) размера домена при переходе от бутиратов натрия к близкому во многих отношениях изовалерату натрия, характеризующегося более низкой термостабильностью мезофазы (табл. 4).

Характерной особенностью солевых мезогенов является сохранение при их плавлении длинных периодов решетки кристаллов ( $d$ ). Так, неразветвленные алканоаты натрия и таллия [44, 46] в точке плавления обнаруживают скачкообразное уменьшение  $d$ , а дальнейший рост температуры приводит к еще большему постепенному сжатию катион-анионных слоев. Для изовалерата натрия в точке плавления установлено

Рис. 3. Температурные зависимости параметра решетки  $d$  и мольного объема  $V$  в кристалле и мезофазе изовалерата (а) и бутиратов натрия [46]

резкое возрастание длинного периода, который в мезофазе остается постоянным, не зависящим от температуры (рис. 3).

Различие термического поведения длинных периодов  $d$  мезофаз бутиратов и изовалерата натрия, по мнению Дуруца и Уббелоде [46], обусловлено различной термической гибкостью двух алкановых цепей и их различной реакцией на возрастающие термические торсионные колебания при повышении температуры. Используя данные о молярном объеме  $V$ , авторы [46] оценили площадь, занимаемую электростатическими катион-анионными слоями ( $A = V/d$ ) в бутирате и изовалерате натрия, в приближении, что эти слои упакованы в колонки без каких-либо пустот между ними. Оказалось, что если мысленно вырезать цилиндры из последовательности слоев, образованных одинаковыми количествами катионов и анионов в структурах каждой из двух солей, то при температуре чуть ниже  $T_{\text{пп}}$  бутиратный цилиндр будет выше и с меньшей площадью основания, чем изовалератный цилиндр. При  $T_{\text{пп}}$  у бутиратного цилиндра скачкообразно увеличится площадь основания (на  $\sim 8\%$ ), а длина уменьшится (на  $\sim 1,6\%$ ). В то же время у изовалератного цилиндра длина скачкообразно увеличится (на  $\sim 7\%$ ), а площадь основания уменьшится (на  $\sim 2,2\%$ ). Дальнейшее повышение температуры от  $T_{\text{пп}}$  до  $T_{\text{пп}}$  приведет к постепенному увеличению площади основания обоих цилиндров при постоянстве длины изовалератного цилиндра и постепенном уменьшении длины бутиратного цилиндра.

Таким образом, общей чертой термического поведения солевых мезофаз с органическими ионами является то, что упаковка ионов разрыхляется в направлении, параллельном плоскости электростатических слоев. В направлении же, перпендикулярном плоскости смектических слоев, сильное электростатическое притяжение стремится сжать слои. При этом оказывается, что чем большее возможность конфигурационного изменения алкановых цепей мезоген-иона, тем большее относительное сжатие катион-анионных слоев в мезофазе. Так, для гомологов  $n$ -алкоатов таллия установлена прямо пропорциональная зависимость между длиной алкановой цепи аниона  $n$  и относительным сжатием слоев в мезофазе  $\beta$  ( $\beta = (2L - d)/2L$ , где  $L$  — длина карбоксилат-аниона) [44]. При затрудненности конфигурационного изменения алкановой цепи аниона, как в случае изовалерата натрия [46], межслоевое расстояние в мезофазе практически не изменяется с ростом температуры.

Данные структурного и термодинамического исследования ИЖК свидетельствуют о том, что механизм плавления ионных мезогенов состоит в кооперативном позиционном разупорядочении кристаллической решетки соли, сопровождаемом конфигурационным разупорядочением алкановых цепей мезоген-ионов, а при  $T_{\text{пп}}$ , вероятно, электростатические слои подвергаются позиционному и другим типам разупорядочений.

Молекулярная модель структуры ИЖК, квазикристаллическая по своей сути, впервые предложена Уббелоде и Дуруцем [46], а на основании поляризационных и ЯМР-исследований более детально развита Джонасом и др. [47, 48, 51—53]. Согласно этой модели, структура смектических ИЖК представляет собой пространство, заполненное последовательностями параллельных катион-анионных слоев, образующих ЖК-домены (см. рис. 2). Эти домены могут принимать всевозможные конфигурации и подвергаться ориентирующему влиянию различных полей. По мнению авторов [52], органические цепи анионов в ЖК-доменах либо вращаются «по конусу» с углом  $35^\circ$  вокруг нормали к катион-анионному слою, либо же они упорядочены вдоль нормали к заряженному слою, но подвержены *транс-гош*-изомеризации. Локальное структурирование, соответствующее изотропно ориентированным слоистым доменам, как показано в [53], сохраняется и в изотропных расплавах. Тип упорядочения карбоксилат-анионов в слоях, по-видимому, может различаться для разных солей и, как указывают Джонас и др. [53], определяется структурой и размерами дефектов кристаллической решетки, а также строением карбоксилат-анионов. Никакого изменения в размерах доменов в карбоксилатных ИЖК при варьировании температуры не отмечено [48].

Следует заметить, что в противоположность рассматриваемой квази-кристаллической модели структуры мезофаз расплавов солей алкановых кислот была сделана попытка их описания в рамках так называемой Р-теории водных амфи菲尔ных мезофаз [39]. Основные положения этой теории проанализированы Винсором [24]. Р-Теория интерпретирует структуры мезофаз на основании баланса между межмолекулярными силами, стремящимися сделать, с одной стороны, амфи菲尔ный слой молекул выпуклым по отношению к липофильному окружению, а с другой стороны — выпуклым по отношению к полярной среде. Очевидно, что положения этой теории могут удовлетворительно применяться только к системам с невысокой плотностью кулоновских зарядов, например, к расплавам солей высших гомологов  $\text{n}$ -алкановых кислот. В ИЖК, где действуют мощные кулоновские силы, указанный баланс межмолекулярных сил, по-видимому, не играет решающую роль в стабилизации ЖК-упорядоченности.

Важной характеристикой ЖК является степень дальней ориентационной упорядоченности или параметр порядка  $S$ , введенный В. Н. Цветковым [25] и определяемый уравнением:

$$S = 1/2(3 \overline{\cos^2 \theta} - 1),$$

где  $\theta$  — угол между направлением директора<sup>2</sup> ЖК и длинной осью молекулы, а  $\overline{\cos^2 \theta}$  — величина, полученная усреднением по всем ориентациям молекул. При этом в идеальном кристалле  $S=1$ , а в изотропной жидкости  $S=0$ . В случае молекулярных ЖК максимальная величина  $S$  в нематиках составляет 0,6—0,8, а в смектиках достигает 0,9 и мало меняется с температурой.

В ионных смектических расплавах солей  $\text{n}$ -алкоатов и изовалерата натрия параметр порядка заметно меньше, чем в молекулярных смектиках и обнаруживает температурную зависимость. Так, при повышении температуры от  $T_{\text{пл}}$  до  $T_{\text{пп}}$  величина  $S$  изменяется от 0,65 до 0,1 в изовалерате натрия и от 0,38 до 0,1 в бутирате натрия [47, 48].

Характерной особенностью ИЖК является отрицательное двулучепреломление [48, 50]. Пелзл и Сакман [50] изучили двойное лучепреломление ЖК-фаз, образованных гомологами  $\text{n}$ -алкоатов таллия. Они установили, что низшие гомологи ( $n=5 \div 9$ ) обнаруживают отрицательное двулучепреломление, которое уменьшается с ростом длины алкановой цепи и с уменьшением температуры мезофазы. У средних гомологов ( $n=10 \div 12$ ) наблюдали смену знака двойного лучепреломления с отрицательного на положительный. Высшие гомологи ( $n > 12$ ) обнаруживали только положительное двулучепреломление, которое возрастало с ростом длины алкановой цепи аниона и уменьшением температуры мезофазы. Различие оптического поведения низших и высших гомологов  $\text{n}$ -алкоатов можно объяснить особенностью структур их смектических мезофаз.

Известно, что величина и знак двулучепреломления ЖК определяются значением анизотропии поляризуемости. В случае солевых мезофаз за анизотропию поляризуемости отвечают два структурных фактора: 1) одноосное слоистое расположение полярных групп и 2) сгруппированная и взаимосогласованная конфигурация алкановых цепей между катион-анионными плоскостями. Первый фактор определяет отрицательную анизотропию поляризуемости, т. е. поляризуемость в направлении, перпендикулярном оптической оси ( $\alpha_{\perp}$ ), которая превосходит поляризуемость в направлении, параллельном оптической оси ( $\alpha_{\parallel}$ ), т. е.  $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) < 0$ , а второй фактор обуславливает положительную анизотропию поляризуемости, т. е.  $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) > 0$  [50]. В ИЖК, где отношение заряд/(количество атомов) высокое, преобладающим является первый фактор и поэтому наблюдается отрицательное двулучепреломление, а для длинноцепочечных гомологов алкоатов таллия определяющим

<sup>2</sup> Директор ЖК — единичный вектор, который указывает направление преимущественной ориентации длинных молекулярных осей, совпадающее с оптической осью ЖК (подробнее см. [26]).

является второй фактор и имеет место положительное двойное лучепреломление [50].

Увеличение температуры мезофазы солей *n*-алкановых кислот, как уже отмечалось, приводит к сжатию катион-анионных слоев и разрыхлению упаковки ионов в направлении, параллельном катион-анионным слоям, что обуславливает уменьшение  $\alpha_{\parallel}$  и увеличение  $\alpha_{\perp}$ . Поскольку показатель преломления необыкновенного луча  $n_e$  прямо пропорционален  $\alpha_{\parallel}$ , а показатель преломления обыкновенного луча  $n_o$  прямо пропорционален  $\alpha_{\perp}$ , то понятно, почему с увеличением температуры наблюдается возрастание отрицательного значения двулучепреломления ( $n_e - n_o$ ) для ИЖК, и уменьшение его положительного значения у ЖК-фаз высших гомологов алканоатов таллия. Таким образом, оптическое поведение ионных мезофаз удовлетворительно объясняется с позиций описанной квазикристаллической модели их строения.

#### IV. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ МЕЗОФАЗ

Транспортные свойства ЖК-материалов очень чувствительны к их анизотропии и ориентации. К сожалению, для ИЖК практически отсутствуют исследования полностью ориентированных монодоменных образцов, хотя именно такие исследования необходимы для установления взаимосвязи между динамикой и структурой ионных мезофаз.

**Вязкость.** По-видимому, ИЖК свойственны очень высокие значения вязкости, так как они относятся к смектическим модификациям (обычно тип А). Имеются приближенные данные только для двух мезофаз — бутират и изовалерата натрия [12]. Вблизи  $T_{\text{пп}}$  вязкость обеих мезофаз составляет  $\sim 10$  Па·с, при переходе в изотропный расплав вязкость уменьшается до  $\sim 0,04$  Па·с для изовалерата натрия и до  $\sim 0,01$  Па·с для бутират натрия. Таким образом, вязкости изотропных расплавов ионных мезогенов сравнимы с вязкостями расплавленных неорганических солей [1, 2, 5].

**Времена ядерной магнитной релаксации и диффузия.** Джонас, Бонекамп и др. [47, 51—54] провели ЯМР-исследования ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ) смектических мезофаз расплавленных карбоксилатов натрия во всем температурном интервале стабильности ЖК-фаз. Было установлено, что механизм протонной релаксации в солевой мезофазе сводится к самодиффузии анионов и флуктуациям упорядочения их ориентации; при этом первый механизм определяет частотную дисперсию времени спин-решеточной протонной релаксации  $T_1$ , а второй — времени спин-ротационной релаксации  $T_{1\rho}$ . Значения коэффициентов самодиффузии  $D$  бутират- и изовалерат-анионов в мезофазе, по оценке авторов, имеют порядок  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  см $^2$ /с, что совпадает со значениями, предсказываемыми теорией для смектиков типа А [55].

Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии анионов в мезофазе и в изотропном расплаве подчиняется закону Аррениуса с разрывом при  $T_{\text{пп}}$ . Как показано в работе [54], данные ЯМР-измерений позволяют оценить значение усредненного коэффициента трехмерной диффузии. В смектических же доменах предполагается двумерная диффузия, которая, по расчету авторов [54], характеризуется значением  $D$ , превышающим измеренное методом ЯМР в 1,5 раза. Эти расхождения в абсолютных значениях коэффициентов диффузии не сказываются однако на оценке энергии активации диффузии, которая для бутират- и изовалерат-анионов составляет 37,7 и 37,2 кДж/моль соответственно.

В случае изовалерата натрия установлено хорошее соответствие между энергиями активации вязкости и диффузии в изотропном расплаве (50,6 и 48,1 кДж/моль соответственно).

В работе [54] показано, что абсолютное значение  $D$ , вычисленное из уравнения Стокса—Эйнштейна по данным вязкости, на два порядка меньше значений  $D$ , измеренных методом ЯМР. Такой результат, по-видимому, обусловлен тем, что вязкость солевой мезофазы определяется медленными взаимодействиями между ЖК-доменами, в то время как скоп-

рость ЯМР-релаксации отражает быструю диффузию внутри доменов макроскопических размеров.

Времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  (ЯМР  $^{23}\text{Na}$ ) в мезофазах расплавленных карбоксилатов натрия с возрастанием температуры монотонно возрастают и составляют  $10^{-4}$ — $10^{-2}$  с. Из-за большого различия в размерах карбоксилат-аниона и катиона натрия времена корреляции ( $\tau_c$ ) для флуктуаций градиента электрического поля на катионе натрия, вычисленные в работе [47], отражают флуктуации вследствие диффузии катиона натрия, а не аниона. Значения энергии активации для  $\tau_c$  (16,7 кДж/моль для бутиратов натрия и 32,3 кДж/моль для изовалерата натрия), полученные в [47], гораздо меньше значений энергии активации диффузии аниона. Эти результаты показывают, что основным переносчиком заряда в ионных мезофазах расплавленных карбоксилатов является катион, а проводимость в мезофазе бутиратов натрия должна быть выше, чем в мезофазе изовалерата натрия.

**Электропроводность.** Основная особенность жидкокристаллических фаз солевых расплавов заключена в наличии собственной ионной проводимости [8, 56—59]. В изотропных расплавах карбоксилатов одновалентных и двухвалентных металлов, как показано в ряде работ [57, 58, 60], энергия активации электропроводности мало чувствительна к изменению длины алкановой цепи аниона  $n$ . В то же время обнаружена явно выраженная тенденция монотонного снижения абсолютного значения электропроводности расплава (измеренной при температуре на  $5^\circ$  выше  $T_{\text{пп}}$ ) с ростом  $n$  [57]. Эти данные свидетельствуют о том, что перенос заряда в карбоксилатных расплавах осуществляется преимущественно катионами металла. Такой же вывод следует и из размера ионных составляющих, и из данных ЯМР-релаксации в солевых мезофазах. При переходах изотропный расплав—мезофаза и мезофаза—кристалл установлено скачкообразное изменение электропроводности, причем величина этих резких, ступенчатых изменений зависит от длины алкановой цепи аниона и наиболее ярко выражена для низших гомологов алканоатов [56, 57].

Значения удельной электропроводности исследованных ИЖК составляют  $10^{-1}$ — $10$  См/м, однако большинство данных об электропроводности относится к полидоменным неориентированным ЖК-образцам. Результаты, полученные Дуруцем и Уббелоде [61], а также Мейселом и др. [56, 57], свидетельствуют о значительной анизотропии электропроводности ИЖК. Так, электропроводность мезофазы изовалерата натрия, полученной охлаждением изотропного расплава при наложении магнитного поля ( $\sim 10$  кГс) перпендикулярно электрическому, оказалась в два раза выше, чем электропроводность мезофазы, полученной охлаждением изотропного расплава в отсутствие магнитного поля [61]. В работе [57] показано влияние на электропроводность карбоксилатов таллия различной степени ориентированности ЖК-фазы, получаемой при наложении на мезофазу механических сдвиговых усилий или ее формировании в поле варьируемого температурного градиента.

Однако наиболее убедительное доказательство анизотропии ионного переноса было получено в работе [57], где определялась электропроводность гомеотропно ориентированного (смектические слои параллельны подложкам) ЖК-образца лаурата таллия в двух взаимно перпендикулярных направлениях. По данным этой работы электропроводность мезофазы в направлении, параллельном смектическим катион-анионным слоям, намного превысила электропроводность в перпендикулярном направлении (в  $\sim 3$  раза). Уровень электропроводности вдоль катион-анионных слоев в ориентированной однодоменной солевой мезофазе оказался даже выше, чем в более высокотемпературном изотропном расплаве, при этом в точке перехода из мезофазы в изотропный расплав наблюдали заметное скачкообразное уменьшение электропроводности. В направлении же, перпендикулярном смектическим слоям, электропроводность в мезофазе была намного ниже, чем в изотропном расплаве, и при переходе из мезофазы в изотропный расплав отмечалось ее обычное скачкообраз-

ное возрастание. Эти данные, а также значения энергий активации электропроводности в солевой мезофазе (в случае изовалерата натрия 7,6 кДж/моль для неориентированной мезофазы и <4 кДж/моль для ориентированной мезофазы) позволяют сделать следующие заключения [61]:

1. По-видимому, перенос заряда в солевых мезофазах осуществляется за счет движения ионов по каналам в электростатических слоях.

2. Барьеры, препятствующие такому движению, обусловлены изменениями локального электростатического потенциала, а потому весьма незначительны (<4 кДж/моль) и сравнимы с барьерами, контролирующими миграцию ионов в водных электролитах.

3. Чем менее ориентирован ЖК-образец, тем выше значение энергии активации электропроводности вследствие дополнительных барьеров, препятствующих переносу ионов из одного ЖК-домена в другой.

Причина того, что электропроводность в ориентированной монодоменной мезофазе в направлении, параллельном смектическим слоям, оказывается выше электропроводности в более высокотемпературной и менее вязкой изотропно-жидкой фазе заключается, по-видимому, в значительном расхождении высоты энергетических барьеров, контролирующих ионную миграцию в этих двух фазах (энергия активации электропроводности в изотропном карбоксилатном расплаве составляет  $\sim 28$  кДж/моль).

Дальнейшее исследование анизотропии электропроводности ориентированных тонкослойных монодоменных образцов ИЖК даст новые результаты о динамике и структуре этого необычного класса ЖК-материалов, что будет полезным для их практического использования.

## V. БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ ИОННЫХ МЕЗОГЕНОВ

Как уже отмечалось, особенность ионной мезофазы заключается в том, что ее стабилизация зависит в значительной степени от электростатического фактора. В случае солей карбоновых кислот, как следует из рис. 1, а и эмпирического соотношения (1), решающую роль в стабилизации мезофазы играют размеры ионов и поляризующая сила катиона. Взаимосвязь между характером межионных взаимодействий в солевом расплаве и стабильностью мезофазы наиболее ярко проявляется в бинарных солевых системах, в которых образование смешанных расплавов сопровождается изменением характера межионных взаимодействий [45].

В общем случае, образование многокомпонентных систем предоставляет интересные возможности для расширения интервала существования ЖК-фазы и даже для формирования мезофазы в смесях потенциально мезогенных, но индивидуально немезоморфных компонентов, за счет значительного понижения  $T_{п.п.}$  системы [23]. Последнее положение впервые было высказано и подтверждено экспериментально еще в начале века А. Богоявленским и Н. Виноградовым [62, 63]. Многочисленные доказательства их правоты были получены спустя полвека разными авторами [23]. Особый интерес представляет изучение стабильности мезофазы при варьировании ионного состава ЖК-расплава.

В работе [45] температурный интервал существования бинарной солевой мезофазы определяли тремя независимыми способами: записью дифференциальной термической кривой (ДТА), изучением температурных зависимостей удельной электропроводности и пропусканием поляризованного света ЖК-образцом. Как видно из рис. 4, все три метода позволяют надежно определять температуры плавления кристалла и просветления мезофазы, причем методом ДТА наиболее точно регистрируется  $T_{п.п.}$ , а два других метода высоко чувствительны к переходу из изотропной жидкости в мезофазу.

К сожалению, количество изученных бинарных солевых мезогенных систем крайне ограничено и, в основном, эти системы содержат в качестве мезоген-иона бутират-анион. Все исследованные солевые ЖК-системы условно можно разделить на две группы.

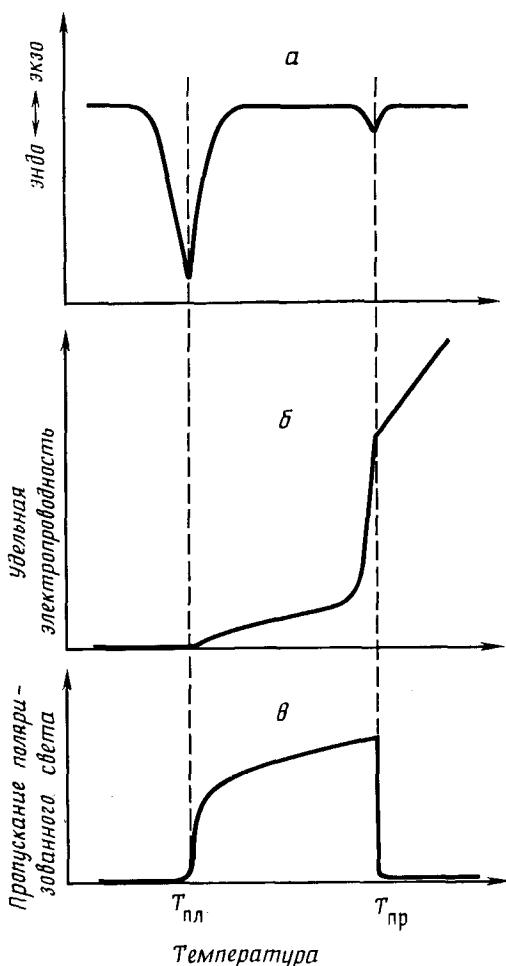


Рис. 4. Общий вид температурных зависимостей физико-химических свойств ионных мезогенных систем, обнаруживающих при нагревании термодинамические переходы из кристалла в мезофазу при  $T_{пл}$  и из мезофазы в изотропный расплав при  $T_{пр}$ : *а* — дифференциальная термическая кривая; *б* — температурная зависимость удельной электропроводности; *в* — температурная зависимость интенсивности поляризованного света, прошедшего через исследуемый образец солевой ЖК-системы [45]

Первую группу составляют системы, в которых образуются непрерывные ЖК-растворы. Для них характерно плавное концентрационное изменение  $T_{пр}$  с положительными, либо *S*-образными отклонениями от аддитивности. К таким системам относятся бинарные смеси солей с общим мезоген-анионом и симметрично заряженными катионами, например  $Na, K|C_3H_7CO_2$ ;  $Na, Cs|C_3H_7CO_2$ ;  $Na, NH_4|C_3H_7CO_2$ ;  $Na, Tl|C_3H_7CO_2$  (рис. 5).

Вторую группу составляют системы, в которых образование смешанного расплава приводит к резкой дестабилизации мезофазы и ее исчезновению. К этим системам можно отнести бинарные системы с общим мезоген-анионом и асимметрично заряженными катионами, например  $K, Zn|C_3H_7CO_2$ ;  $Na, Mg|C_3H_7CO_2$ , а также системы с общим катионом, например  $Na|C_3H_7CO_2, NO_3$ ;  $Na|C_3H_7CO_2, SCN$  (рис. 6).

В изученных ионных мезогенных системах  $T_{пр}$  в большинстве случаев обнаруживает заметные отклонения от аддитивности, в то время как в молекулярных ЖК-системах из двух компонентов без специфического взаимодействия  $T_{пр}$  подчиняется закону аддитивности, т. е. является ли-

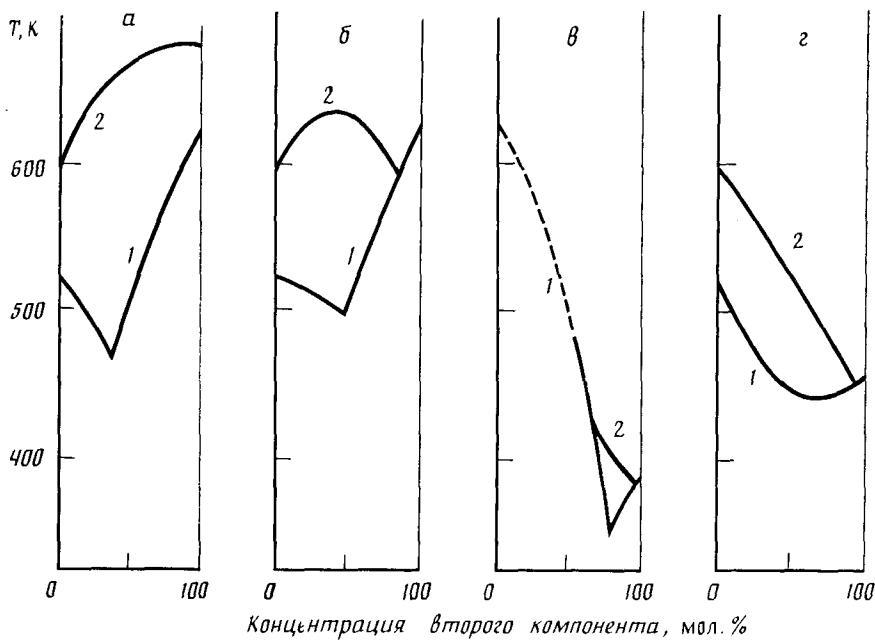


Рис. 5. Температуры плавления (1) и просветления (2) мезофазы в бинарных солевых системах: *а* —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Na}—\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{K}$ , *б* —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Na}—\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Cs}$ , *γ* —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Cs}—\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{NH}_4$ , *δ* —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Na}—\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Tl}$  [45]

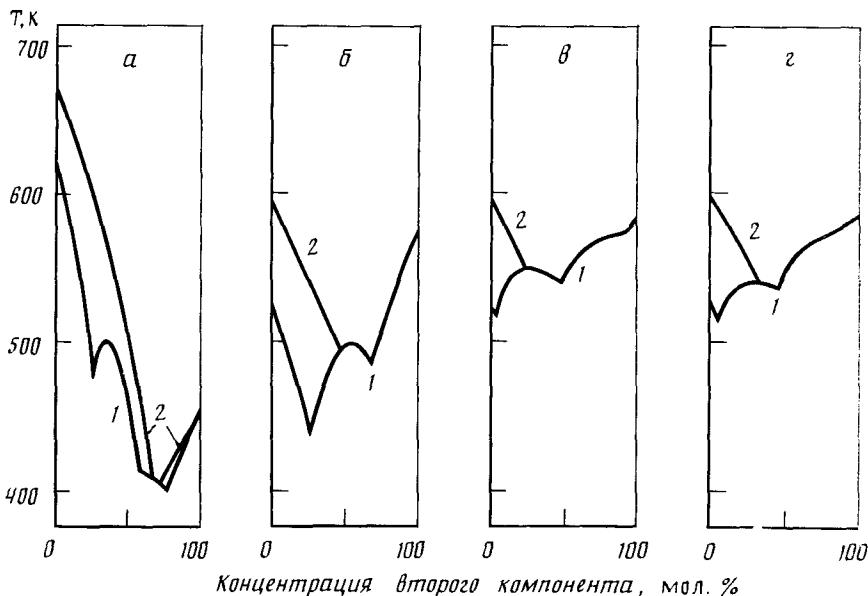


Рис. 6. Температуры плавления (1) и просветления (2) мезофазы в бинарных солевых системах: *а* —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{K}—(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2\text{Zn}$ , *б* —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Na}—(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2\text{Mg}$ , *γ* —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Na}—\text{NaNO}_3$ , *δ* —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Na}—\text{NaSCN}$  [45]

нейной функцией состава [14, 24]:

$$T_{\text{пп}} = T_1 + x_2(T_2 - T_1),$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — температуры просветления мезофаз индивидуальных компонентов,  $x_2$  — мольная доля второго компонента. Лишь в некоторых случаях наблюдаются небольшие отклонения от аддитивности  $\Delta T_{\text{пп}}$  (в основном отрицательные) при значительных различиях в молярных объемах компонентов. Такое поведение молекулярных ЖК-смесей удовлетворительно описывает статистическая теория Лакхерста и Хамфриеса [64].

Образование непрерывных ЖК-растворов в солевых системах первой группы позволило применить для оценки термостабильности смешанной ионной мезофазы приближение модели ионных твердых растворов [65]. Результатом этого подхода явилось следующее выражение:

$$\Delta T_{\text{пп}} = 2x_1x_2E/R,$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $E$  — энергия стабилизации мезофазы, представляющая собой ориентационную составляющую энталпии смешения системы, приходящуюся на 1 моль пар взаимодействующих неравноценных катионов.

Следует отметить, что для оценки  $\Delta T_{\text{пп}}$  в системах, где один или оба компонента, содержащие мезоген-ион, индивидуально немезоморфны, пользовались значениями скрытых  $T_{\text{пп}}$ , которые определяли методом экстраполяции [45, 66].

Оказалось, что величина  $E$  весьма чувствительна к характеру межионных взаимодействий в мезоморфных системах. Так, в системах карбоксилатов щелочных металлов с общим мезоген-анионом, как, например  $\text{Na}, \text{K}|\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2$  или  $\text{Na}, \text{Cs}|\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2$ , где преобладающим типом межчастичных взаимодействий является кулоновское взаимодействие неравноценных катионов,  $E > 0$ . Это приводит к уникальной особенности систем данного типа — значительному положительному отклонению  $T_{\text{пп}}$  от аддитивности, достигающему нескольких десятков градусов. Энергия стабилизации в этих системах практически не зависит от концентрации компонентов и обнаруживает линейную корреляцию с параметром межионных взаимодействий  $\Delta^2$  ( $\Delta = (r_1 - r_2)/(r_1 + r_2)$ , где  $r_1$  и  $r_2$  — катион-анионные расстояния в индивидуальных компонентах) [65]. Авторами [65] установлен интересный факт, что стабилизация ионной мезофазы в бинарной системе тем выше, чем больше различие в размерах катионов металлов двух солей.

Для солевых расплавов известно [67], что параметр межионных взаимодействий предопределяет интенсивность энталпийных изменений при образовании смешанного расплава, следовательно, стабилизация карбоксилатной мезофазы происходит за счет энталпийного фактора — увеличения энергии ориентационного взаимодействия неравноценных ионов относительно энергии их теплового движения.

Другим типом бинарных мезогенных систем рассматриваемой первой группы являются системы карбоксилатов одновалентных металлов и аммония с общим мезоген-анионом, например  $\text{Cs}, \text{NH}_4|\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2$  (см. рис. 5). Отличительной особенностью межионных взаимодействий в этих системах является образование водородных связей (Н-связей) между катионами аммония и карбоксилат-анионами. Для систем этого типа в работе [68] установлено линейное концентрационное изменение  $E$ . Причем относительное увеличение содержания в смешанном расплаве катионов одновалентного металла обусловливает возрастание  $E$ , и существует прямая пропорциональная зависимость между величиной  $E$  и приращением химического сдвига ПМР аммония ( $\delta$ ) за счет образования в системе Н-связей [45].

Таким образом, как показано в [45, 68], энергия стабилизации смешанной солевой мезофазы тем выше, чем большее количество ионов в расплаве охвачено Н-связями и чем сильнее эти связи. Конечно, образование Н-связей в солевом расплаве лишь в том случае будет способствовать возникновению ЖК-упорядоченности, если в системе будет сохранена или создана значительная анизотропия электростатических взаимодействий.

Следует отметить, что в системах бутиратов аммония и одновалентных металлов значения энергий образования Н-связей и стабилизации мезофазы предопределены природой катиона металла. В работе [69] было показано, что сила Н-связи в солевом расплаве между карбоксилат-анионом и катионом аммония является сложной функцией двух параметров катиона металла: его поляризующей способности и размера. Причем с ростом поляризующей способности катиона металла умень-

шается сила H-связи из-за ослабления электронодонорной способности карбоксильной группы аниона, а с ростом размера катиона металла увеличиваются стерические барьеры, препятствующие образованию H-связи. В рассматриваемых солевых мезофазах последний фактор, по мнению авторов [68], преобладает и с ростом размеров катионов металла, присутствующих в ЖК-расплаве, энергия стабилизации мезофазы, в основном, уменьшается.

К первой группе солевых мезогенных систем относятся также бинарные системы карбоксилатов таллия и щелочных металлов с общим мезоген-анионом, например  $\text{Na}, \text{Tl}|\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2$  (см. рис. 5). В этих системах один компонент — карбоксилат таллия (I) — имеет некулоновскую составляющую катион-анионной связи и потому их поведение определяют как кулоновское, так и обменное отталкивательное взаимодействия. В присутствии сильно поляризующих катионов лития и натрия степень ковалентности связи катиона таллия с противоионом уменьшается, а в присутствии других катионов щелочных металлов она возрастает и тем сильнее, чем больше их размер [70]. Усиление степени ковалентности связи катион таллия — бутират-анион в солевом мезоморфном расплаве равнозначно увеличению вероятности образования в нем долгоживущих парных катион-анионных ассоциатов, т. е. незаряженных квазиглобулярных частиц, уменьшающих электростатическую стабилизацию ЖК-фазы, при этом  $E$  может иметь отрицательные значения и фактически определять энергию дестабилизации мезофазы. По-видимому, именно этот фактор вызывает дестабилизацию ионной мезофазы, наблюдавшуюся в системах карбоксилатов таллия и щелочных металлов [45], поскольку устойчивость мезофазы уменьшается с увеличением размера катиона щелочного металла (рис. 7). По мере увеличения содержания солей щелочных металлов в системах этого типа наряду с процессом дестабилизации ионной мезофазы происходит процесс ее стабилизации. Последний эффект связан с усилением анизотропии электростатических взаимодействий при увеличении общего числа кулоновских зарядов, а также с понижением полной энергии системы. При определенных соотношениях компонентов в системах карбоксилатов таллия и щелочных металлов процесс стабилизации солевой мезофазы становится превалирующим и поэтому общая концентрационная зависимость  $E$  имеет S-образный ход (рис. 7).

В отличие от мезогенных систем первой группы, где образование смешанной мезофазы в большинстве случаев стабилизирует ЖК-фазу, для мезогенных систем второй группы характерно разрушение ЖК-упорядоченности при смешении компонентов. Такое поведение сходно с поведением молекулярных ЖК-систем с одним немезоморфным компонентом. Для последних установлено [23, 43], что уменьшение термостабильности мезофазы при добавлении немезоморфного компонента тем больше, чем больше объем, масса и чем меньше анизометрия молекул немезогена.

В солевых мезогенных системах с общим катионом, например в  $\text{Na}|\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2, \text{NO}_3$  или  $\text{Na}|\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2, \text{SCN}$  (см. рис. 6), внедрение анионов второго компонента в катион-анионные слои ЖК-доменов приводит к депрессии  $T_{\text{пр}}$ . При этом скорость уменьшения термостабильности солевой мезофазы тем выше, чем выше симметрия и больше размер добавляемого аниона. Так, по способности разрушать ЖК-упорядоченность в рас-

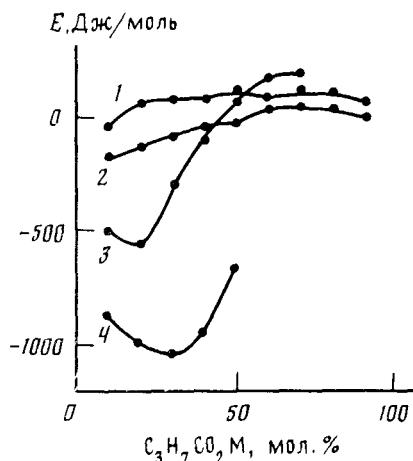
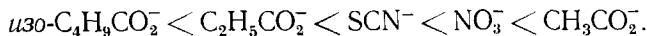


Рис. 7. Концентрационные зависимости энергии стабилизации ионной мезофазы в бинарных системах  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{Tl} - \text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{M}$ , где  $\text{M} = \text{Na}$  (1),  $\text{K}$  (2),  $\text{Rb}$  (3),  $\text{Cs}$  (4) [45]

плаве бутирата натрия исследованные в работе [45] анионы можно расположить в следующий ряд:



Механизм наблюдаемого разрушения ЖК-упорядоченности в бинарных системах карбоксилатов с общим мезоген-анионом и асимметрично заряженными катионами, типа K, Zn|C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub> или Na, Mg|C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub> (рис. 6), по-видимому, такой же, как и в системах с общим катионом. Как показано в [45], это является следствием выраженных процессов локальной ионной ассоциации и комплексообразования в рассматриваемых солевых расплавах. Так, в результате образования достаточно стабильных комплексных анионов (Zn(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> в системе K, Zn|C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub> ее можно рассматривать как систему с общим катионом, в которой одним анионом является мезогенный бутират-анион, а другим — немезогенный комплексный анион, т. е. K|C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>, [Zn(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>].

Немезогенность образующихся в солевых расплавах комплексных ионов связана с их квазиглобулярной формой и изотропным распределением кулоновского заряда. Эти факторы предопределяют принципиальное отличие ионных мезогенных систем от молекулярных в отношении влияния комплексообразования на термостабильность ЖК-фазы. В молекулярных ЖК-системах с донорно-акцепторным взаимодействием между компонентами отмечено возрастание термостабильности мезофазы, по-видимому, вследствие усиления анизотропии межмолекулярных взаимодействий при образовании молекулярных комплексов с большей анизометрией молекулярной формы [71, 72], чем у индивидуальных компонентов. В отдельных случаях донорно-акцепторное взаимодействие между компонентами может быть недостаточным для образования молекулярного соединения, однако при охлаждении нематического или изотропного раствора такое взаимодействие может привести к частичному упорядочению молекул и образованию смектических или нематических фаз, отсутствующих у компонентов [73, 74]. Таким образом, комплексообразование в бинарных молекулярных системах позволяет не только получать новые ЖК-фазы, но и увеличивать их стабильность.

Вероятно, возможно существование и таких расплавленных солевых систем, в которых образующийся комплексный ион будет мезогенным, что должно обеспечить усиление стабилизации ионной мезофазы или появление ЖК-упорядоченности в солевом расплаве, состоящем из двух индивидуально немезоморфных компонентов. Однако пока такие солевые системы неизвестны, хотя поиск в этом направлении ведется [45, 75].

Интересной особенностью ЖК-расплавов солей карбоновых кислот с асимметрично заряженными ионами является стеклообразование [45]. Среди огромного многообразия вопросов физики и химии жидкких кристаллов особое место в последнее время занимают вопросы получения и фиксации метастабильных ЖК-фаз, иначе, говоря словами А. В. Шубникова, вопросы «получения однородных мезоморфных тел достаточно большого объема в переохлажденном стеклообразно-твердом состоянии» [76]. Целью получения таких ЖК-стекол является расширение интервала практического использования ЖК в более низкотемпературную область, а также исследование фундаментальных свойств ЖК-состояния [26, 77]. Исследовательский интерес обусловлен тем, что в ЖК-стеклах все особенности макроструктуры, соответствующей мезоморфной модификации, будут проявляться более ярко вследствие резкого уменьшения подвижности молекул ЖК. Существуют однако сложности в получении и изучении известных молекулярных ЖК-стекол вследствие того, что температуры их размягчения обычно значительно ниже комнатной [26]. В отличие от молекулярных систем в ионных ЖК-системах, как показано в работе [45], образуются ЖК-стекла с высокими температурами размягчения (>300 K).

В заключение следует отметить, что бинарные ионные системы дают дополнительные возможности для управления стабильностью ионной мезофазы и для формирования новых ЖК-фаз благодаря высокой чувствительности солевой мезофазы к природе составляющих ее ионов. На сегодня изучены высоко- и среднетемпературные смектические ИЖК (интервалы существования — 313—673 К), однако можно создать и низкотемпературные ИЖК, используя соответствующую комбинацию катионов и анионов в солевом расплаве.

Нетрудно предвидеть перспективу практического применения нового класса ЖК. В отличие от классических смектиков для ионных смектических ЖК следует ожидать оптическую чувствительность даже к небольшим электрическим полям. Это обусловлено высокими значениями компонентов тензора диэлектрической проницаемости ионного расплава, значительной анизотропией электропроводности и малыми размерами катионов и анионов, составляющих ИЖК. Наряду с известной для обычных смектиков долговременной памятью и возможностями локального стирания информации [18], основу новых нетрадиционных применений ИЖК должны составить собственная ионная канальная электропроводность и ее чувствительность к степени ориентированности ЖК-образца, а также возможности управления оптическими свойствами ИЖК путем ионного обмена и электрохимических преобразований. Представляет интерес и использование ИЖК в качестве анизотропной среды для проведения синтеза органических и неорганических соединений, а также в качестве анизотропной стеклообразной матрицы для различных спектроскопических целей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Уббелоде А. Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
2. Делимарский Ю. К. Химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1980. 328 с.
3. Ionic liquids/Eds D. Inman, D. G. Lovering. N. Y.; L.: Plenum Press, 1981. 450 р.
4. Ubbelohde A. R./J. chim. Phys. Numéro spécial. 1969. Р. 59.
5. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. 312 с.
6. Angell C. A., Tucker J. C./Phys. Chem. Process Metallurgy: Abstr. of Richardson Conf. L.; Inst. Mining Metallurgy Publ., 1974. Р. 207.
7. Hazlwood F. J., Rhodes E., Ubbelohde A. R./Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. Р. 3101.
8. Duruz J. J., Michels H. J., Ubbelohde A. R./Proc. Roy. Soc. London. 1971. V. 322A. N 1550. Р. 281.
9. Gordon J. E./Techniques and methods of organic and organometallic chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1969. V. 1. Р. 51.
10. Lind J. E., jr./Advances in molten salt chemistry. N. Y.; L.: Plenum Press, 1973. V. 1. Р. 1.
11. Tissot P./Molten salt techniques/Eds D. G. Lovering, R. J. Gale, N. Y.; L.: Plenum Press, 1983. V. 1. Р. 137.
12. Thermodynamic and transport properties of organic salts/Eds P. Franzosini, M. Sanesi. N. Y. etc.: Pergamon Press, 1980. 370 р.
13. Ubbelohde A. R./Rev. Int. Htes Temp. Refract. 1976. V. 13. Р. 5.
14. Gray G. W. Molecular structure and the properties of liquid crystals. L.; N. Y.: Acad. Press, 1962. 314 р.
15. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981. 288 с.
16. Фредерикс В. К./Журн. физ. химии. 1936. Т. 7. № 6. С. 889.
17. Применение жидких кристаллов в вычислительной технике. Киев: Наук. думка, 1980. 172 с.
18. Гаджиев С. А., Зейналлы А. Х., Насруллаев А. Н., Алиев Д. Ф. Термо- и электроптические свойства смектических кристаллов: Препринт АН АзССР. Баку, 1985. 24 с.
19. Аракелян С. М., Чилингарян Ю. С. Нелинейная оптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1984. 360 с.
20. Шербаков В. А., Шербакова Л. Л./Радиохимия. 1984. Т. 26. № 5. С. 708.
21. Шербакова Л. Л., Шербаков В. А./IV Всесоюз. совещ. по спектроскопии координационных соединений: Тез. докл. Краснодар, 1986. С. 64.
22. Де Жен П. Ж. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
23. Жидкие кристаллы/Под ред. С. И. Жданова. М.: Химия, 1979. 328 с.
24. Liquid crystals and plastic crystals/Eds G. W. Gray, P. A. Winsor. N. Y.: Wiley, 1974. V. 1. 383 р.; V. 2. 314 р.
25. Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 319 с.
26. Пикин С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. 336 с.

27. Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 368 с.
28. Vold R. D., Vold M. J. //J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 808.
29. Vold M. J., Macomber M., Vold R. D. //Ibid. 1941. V. 63. P. 168.
30. Skoulios A. E., Luzzati V. //Nature. 1959. V. 183. P. 1310.
31. Skoulios A. E., Luzzati V. //Acta Crystallogr. 1961. V. 14. P. 278.
32. Gallot B., Skoulios A. E. //Ibid. 1962. V. 15. P. 826.
33. Gallot B., Skoulios A. E. //Mol. Cryst. 1966. V. 1. P. 263.
34. Ubbelohde A. R., Michels H. J., Duruz J. J. //Nature. 1970. V. 228. P. 50.
35. Ubbelohde A. R., Michels H. J., Duruz J. J. //J. Phys. E: Sci. Instrum. 1972. V. 5. P. 283.
36. Demus D., Sackman H., Seibert K. //Wiss. Z. Univ. Halle. M. 1970. Bd. 19. N 5. S. 47.
37. Busico V., Scopa A., Vacatello M. //Z. Naturforsch. A. 1982. Bd. 37. N 12. S. 1466.
38. Konkoly-Thege I., Ruff I., Adeosun S. O., Sime S. J. //Thermochim. acta. 1978. V. 24. P. 89.
39. Adeosun S. O., Sime S. J. //Ibid. 1976. V. 17. P. 351.
40. Adeosun S. O. //J. Therm. Anal. 1978. V. 14. P. 235.
41. Adeosun S. O. //Can. J. Chem. 1979. V. 57. N 2. P. 151.
42. Уббелохде А. Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
43. Морачевский А. Г., Соколова Е. П. //Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. С. 77.
44. Lindau J., Diele S., Krüger H., Dörfler H.-D. //Z. Phys. Chem. Leipzig. 1981. Bd 262. N 5. S. 775.
45. Мирная Т. А. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИОНХ АН УССР, 1984.
46. Duruz J. J., Ubbelohde A. R. //Proc. Roy. Soc. London. 1972. V. 330. N 1580. P. 1.
47. Bonekamp J. E., Eguchi T., Plesko S., Jonas J. //J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 1203.
48. Bonekamp J. E., Hegemann B., Jonas J. //Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1982. V. 87. P. 13.
49. Michels H. J., Ubbelohde A. R. //J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. N 12. P. 1879.
50. Pelzl G., Sackmann H. //Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1971. V. 15. P. 75.
51. Bonekamp J. E., Artaki I., Phillips M. L. et al. //J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 4991.
52. Phillips M. L., Barbara T. M., Plesko S., Jonas J. //J. Chem. Phys. 1986. V. 4. P. 5143.
53. Plesko S., Phillips M. L., Cassel R., Jonas J. //Ibid. 1984. V. 80. P. 5806.
54. Wolfe M., Bonekamp J. E., Jonas J. //J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 3993.
55. Krüger G. J. //Phys. Rep. 1982. V. 82. P. 229.
56. Roth J., Meisel T., Seybold K., Halmost Z. //J. Therm. Anal. 1976. V. 10. P. 223.
57. Meisel T., Seybold K., Roth J. //Ibid. 1977. V. 12. P. 361.
58. Adeosun S. O., Sime S. J. //J. Chem. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. P. 953.
59. Adeosun S. O., Illori M. O., Ellis H. A. //Thermochim. acta 1980. V. 39. P. 125.
60. Ekwunife M. E., Nwachukwu M. U., Rinehart F. P., Sime S. J. //J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1975. V. 71. P. 1432.
61. Duruz J. J., Ubbelohde A. R. //Proc. Roy. Soc. London. 1976. V. 347. N 1650. P. 301.
62. Bogojawlensky A., Winogradow N. //Z. Phys. Chem. 1907. Bd 60. S. 433. S. 433.
63. Bogojawlensky A., Wingoradow N. //Ibid. 1908. Bd 64. S. 229.
64. Humphries R. L., Luckhurst G. R. //Chem. Phys. Lett. 1973. V. 23. P. 567.
65. Мирная Т. А., Присяжный В. Д. //Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. С. 1023.
66. Lohar J. M., Shan D. S. //Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1974. V. 25. P. 145.
67. Braenstein J. //Ionic interactions. V. 1. Equilibrium and mass transport./Ed. S. Petrucci. N. Y.; L.: Acad. Press, 1971. P. 179.
68. Мирная Т. А., Присяжный В. Д., Мирный В. Н. //Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. С. 359.
69. Мирный В. Н., Присяжный В. Д., Мирная Т. А. //Термодинамические и электрохимические свойства ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1984. С. 54.
70. Nakamura I., Shimokawa Sh., Kitazawa J., Shimoji M. //Proc. I Intern. Symp. on molten salt chemistry and technology. Kyoto, Japan, 1983. P. 387.
71. Park J. W., Bak C. S., Labes M. M. //J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 4398.
72. Griffin A. C., Fisher R. F., Havens S. J. //Ibid. 1978. V. 100. P. 6329.
73. Araya K., Matsunaya J. //Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. P. 3079.
74. Gupta R., Vora R. A. //Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 1984. V. 106. P. 147.
75. Busico V., Tartagline T., Vacatello M. //Thermochim. acta. 1983. V. 62. P. 77.
76. Шубников А. В. //Кристаллография. 1960. Т. 5. № 1. С. 3.
77. Кевдин О. П. Автореф. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983.

Институт общей и неорганической  
химии АН УССР, Киев