К 125-летию со дня рождения академика Я.К. Сыркина

Фазовые равновесия в системах 4-пентилоксибензойной кислоты с длинноцепочечными *n*-алканами

В.О. Серегин, С.М. Пестов[@], Р.М. Зубаиров

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: pestovsm@yandex.ru

Целью работы является разработка методов термодинамического моделирования систем жидкий кристалл – органический растворитель.

Методами термического анализа (дифференциальный термический анализ, поляризационная микроскопия, визульно-политермический анализ и метод политерм растворимости) исследованы 4 бинарные системы нематической 4-пентилоксибензойной кислоты (5ОВА) с *n*-алканами (гексадекан, октадекан, эйкозан, докозан). Точность определения температур фазовых переходов – в пределах 0.3 К. Для моделирования политерм растворимости 5ОВА использована модель регулярных растворов на основе параметров растворимости Гильдебранда и Хансена. Параметры растворимости Хансена мезогенов рассчитаны по групповой схеме Стефаниса. Параметры растворимости Гильдебранда, молярные объемы и энтальпии испарения рассчитаны по схеме групповых вкладов.

Результаты. Методами термического анализа исследованы фазовые равновесия в системах 5ОВА с *n*-алканами. Получены 4 Т-х-диаграммы, определены координаты неинвариантных точек (эвтектики и метатектики) в системах. Установлена линейная зависимость координаты метатектики (x_1 – доля 5ОВА, мол. %) от количества атомов С в алкане (*N*): $x_1 = -0.3131 \times N + 85.467$. Получены политермы растворимости 5ОВА с растворителями разной полярности: *n*-алканы (гексан, октан), циклогексан, ароматические (бензол, толуол, о-ксилол), хлорбензол, этилацетат, ацетон, 1,4-диоксан, спирты (пропан-2-ол, пропан-1-ол, бутан-1-ол), ацетонитрил. Установлена зависимость растворимости 5ОВА от разницы в параметрах растворимости компонентов и приведенного радиуса.

Заключение. Модель регулярных растворов с использованием параметров растворимости позволяет рассчитать политермы растворимости мезогенов и подобрать растворители для очистки мезогенов методом массовой кристаллизации. Лучшая растворимость при 298 К 4-пентилоксибензойной кислоты – в хлорбензоле.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, нематический, фазовые диаграммы, термический анализ, 4-*n*-пентилоксибензойная кислота, *n*-алканы, растворимость, термодинамическое моделирование, параметр растворимости Гильдебранда, параметр растворимости Хансена.

Для цитирования: Серегин В.О., Пестов С.М., Зубаиров Р.М. Фазовые равновесия в системах 4-пентилоксибензойной кислоты с длинноцепочечными *n*-алканами. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):66-75. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-66-75>

Phase equilibria in 4-pentyloxybenzoic acid – long-chain *n*-alkane systems

Vladimir O. Seregin, Sergei M. Pestov[@], Rustam M. Zubairov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: pestovsm@yandex.ru

Objective. The work's objective is to develop methods for the thermodynamic modeling of systems of liquid crystal – organic solvent.

Methods. Four binary systems of nematic 4-pentyloxybenzoic acid (5OBA) with *n*-alkanes (hexadecane, octadecane, icosane, and docosane) were investigated via thermal analysis methods (differential thermal analysis, polarization microscopy, visual polythermal analysis, and the polytherm solubility method). The accuracy in determining phase transitions temperatures is within 0.3 K. To describe the phase equilibria, models based on the Hildebrand and Hansen solubility parameters were used. Hansen solubility parameters were estimated using the Stefanis scheme. Hildebrand solubility parameters, molar volumes, and vaporization enthalpies were calculated using a group contribution scheme.

Results. Phase equilibria in the systems of 5OBA with *n*-alkanes were studied. Four *T*-*x* diagrams were obtained by thermal analysis methods, coordinates of invariant points (eutectics and metatectics) were determined in the systems. A linear dependence of the metatectic coordinate (x_1 is a fraction of 5OBA, mol. %) on the number of C atoms in the alkane (*N*) was established: $x_1 = -0.3131 \times N + 85.467$. Solubility polytherms of 5OBA with solvents of different polarity were obtained: *n*-alkanes (hexane, octane), cyclohexane, aromatic compounds (benzene, toluene, and *o*-xylene), chlorobenzene, ethyl acetate, acetone, 1,4-dioxane, alcohols (propan-2-ol, propan-1-ol, butan-1-ol), and acetonitrile. The dependence of 5OBA's solubility on the difference in the solubility parameters of the components and the distance *R*_a was established.

Conclusions. The model for regular solutions based on solubility parameters allows us to calculate the solubility polytherms of mesogens and to select solvents for the purification of mesogens by the mass crystallization method. The best solubility of 4-pentyloxybenzoic acid at 298 K appears in chlorobenzene.

Keywords: liquid crystals, nematic, phase diagrams, thermal analysis, 4-pentyloxybenzoic acid, *n*-alkanes, solubility, thermodynamic modeling, Hildebrand solubility parameter, Hansen solubility parameter.

For citation: Seregin V.O., Pestov S.M., Zubairov R.M. Phase equilibria in 4-pentyloxybenzoic acid – long-chain *n*-alkane systems. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):66-75. (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-66-75>

Введение

Статья посвящена памяти академика Якова Кирилловича Сыркина, выдающегося ученого и преподавателя. Область научных интересов Я.К. Сыркина в первую очередь была связана с химической кинетикой и природой химической связи. С другой стороны, созданный им институтский курс физической химии заметно отличался от стандартного курса по этой дисциплине, прежде всего, за счет пересмотра раздела «Химическая термодинамика» [1, 2]. Направление исследований, посвященных термодинамическому описанию систем, содержащих жидкие кристаллы, является относительно новым для кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина ИТХТ имени

М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА, но в нем уже достигнуты определенные успехи (см., напр., [3–5]).

Жидкие кристаллы (ЖК) нашли широкое применение в различных областях науки и техники [6–8], особенно в дисплейных технологиях [8–12]. Современные жидкокристаллические материалы (ЖКМ) представляют собой многокомпонентные смеси, поскольку ни один индивидуальный мезоген не обладает всем необходимым набором свойств для использования в качестве материала в устройствах отображения и преобразования информации. Перед разработчиками материалов в настоящее время стоят две задачи: очистка индивидуальных ЖК и разработка ЖКМ с широким интервалом существования мезофазы. Финишную стадию очистки мезогенов,

как правило, проводят методом многократной перекристаллизации из раствора, поэтому исследование систем ЖК – немезоген (растворитель) является актуальной задачей (см., напр., [5]).

Поскольку экспериментальное исследование систем, содержащих ЖК, является достаточно трудоемким процессом, практический интерес представляют методы термодинамического моделирования таких систем.

Целью работы является разработка методов термодинамического моделирования систем жидкий кристалл – органический растворитель.

Одним из интересных классов мезогенов являются 4-алкилоксибензойные кислоты, которые позволяют получить супрамолекулярные ансамбли с новыми свойствами. С середины 1990-х годов резко выросло число публикаций, посвященных исследованию систем с мезоморфным компонентом, который образует водородные связи (см., напр., [13–16]). Впоследствии в качестве «модельных» объектов исследований чаще всего использовались 4-алкилоксибензойные кислоты (*n*OBA) (см., напр., [17–23]). В этом гомологическом ряду наблюдаются следующие закономерности. Кислоты с короткой алкильной цепью образуют только нематическую мезофазу. Начиная с 4-гептилоксибензойной кислоты (7OBA), у мезоморфных компонентов появляется также смектическая фаза. Специфической особенностью систем с алкилоксибензойными кислотами является образование в расплаве и растворе димеров мезоморфного компонента. Взаимосвязь строения кристаллических фаз *n*OBA, типа образуемых мезофаз и длины алкильной цепи мезогенов обсуждены в работах [24–26].

Экспериментальная часть

Техника методов термического анализа подробно описана в [5]. Температуры фазовых переходов индивидуальных компонентов и смесей определяли по стандартным методикам дифференциального термического анализа (ДТА) и поляризационной

микроскопии [5]. Данные ДТА были подтверждены методом визуально-политермического анализа (термостатирование и нагрев образцов массой 0.8–1.2 г проводили в термореакторе ТР-150, Россия). Точность определения температур фазовых переходов была в пределах 0.3 °С. Политермы растворимости были получены методом растворимости (термостатирование насыщенных растворов – в термостате ТW-2.02 (Латвия), при низких температурах (до –30 °С) – в микрохолодильнике типа ТЛМ).

В качестве компонентов для изучения фазовых диаграмм были выбраны 4-пентилоксибензойная кислота (5OBA), образующая нематическую фазу, и длинноцепочечные *n*-алканы (*n*-гексадекан, *n*-октадекан, *n*-эйкозан, *n*-докозан). 5OBA квалификации «чда» была дополнительно дважды перекристаллизована из этилацетата. Содержание примесей в 5OBA было оценено методом криометрии [5] и не превышало 1% мол. В качестве немезогенов были выбраны *n*-алканы (C_nH_{2n+2} , $n = 16, 18, 20, 22$), которые представляют интерес в качестве добавки для снижения вязкости [27]. Свойства компонентов приведены в табл. 1. Чистоту алканов контролировали методом хроматографии (газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой HP-ultra-2 (фаза: полиметилсилоксан с 5% фенилсилоксана) длиной 50 м, с внутренним диаметром 0.2 мм). Анализ проводили в следующем режиме: температура детектора 250 °С, температура испарителя 270 °С. Времена удерживания *n*-алканов определяли, регистрируя хроматограммы небольших количеств (4–8%) данных веществ, растворенных в гептане. Концентрации алканов вычисляли по данным 3–5 хроматограмм относительно внутреннего стандарта (*n*-тридекана). Времена удерживания алканов и внутреннего стандарта (мин:сек): *n*-гептан – 4:16; *n*-тридекан – 15:39; *n*-гексадекан – 19:51; *n*-октадекан – 22:01; *n*-эйкозан – 25:00; *n*-докозан – 26:25. Количество примесей в *n*-гексадекане, *n*-октадекане, *n*-эйкозане, *n*-докозане не превышало 2 мол. %.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов компонентов
Table 1. Phase transition temperatures of components

Компонент / Component	Формула / Formula	Квалификация / Reagent grade	Т _{фл.} / Т _{ph.tr.} , °С	
			Эксп. / Exp.	Лит. / Lit. [29]
5OBA	$C_5H_{11}O-C_6H_4-COOH$	чда / pure analysis	К 124.3 N 152.1 I	К 124.4 N 151.4 I*
<i>n</i> -Гексадекан / <i>n</i> -Hexadecane	$n-C_{16}H_{34}$	чда / pure analysis	18.2	18.3
<i>n</i> -Октадекан / <i>n</i> -Octadecane	$n-C_{18}H_{38}$	чда / pure analysis	28.2	28.2
<i>n</i> -Эйкозан / <i>n</i> -Icosane	$n-C_{20}H_{42}$	чда / pure analysis	36.4	36.8
<i>n</i> -Докозан / <i>n</i> -Docosane	$n-C_{22}H_{46}$	чда / pure analysis	44.0	44.0

* Примечание: К 124.4 N 151.4 I – кристаллы 5OBA плавятся при 124.4 °С с образованием нематической (N) фазы, которая при 151.4 °С переходит в изотропную. / * Note: К 124.4 N 151.4 I – 5OBA crystals melt at 124.4 °С forming a nematic (N) phase that at 151.4 °С forms an isotropic phase.

В качестве растворителей для изучения полимер растворимости 5ОВА использовали органические растворители разной полярности: *n*-алканы (гексан, чистота >99%, октан, 98%), циклогексан, >99%, ароматические (бензол, >99%, толуол, >99%, *o*-ксилол, >99%), хлорбензол, >99%, сложные эфиры (этилацетат, >99%, *n*-бутилацетат, >99%), спирты (пропан-2-ол, >99%, пропан-1-ол, >99%, бутанол-1, >99%), ацетон, 99.8%, 1,4-диоксан, >99%, ацетонитрил, >99%. Дополнительную очистку растворителей проводили по стандартным методикам [28].

Результаты и их обсуждение

Минимальным набором невариантных равновесий в исследованных системах с *n*-алканами являются эвтектика и метатектика. Координаты невариантных точек приведены в табл. 2.

Рассмотрим фазовую диаграмму системы 5ОВА (I) – *n*-гексадекан (II) (рис. 1). Эвтектика близка к вырождению:

При температуре 118.9 °C (t_m) взаимодействие кристаллов ЖК (I) и изотропного раствора приводит к образованию граничного нематического раствора по метатектической реакции (с содержанием 5ОВА 80.3% мол.):

Аналогичный вид у Т-х-диаграмм систем 5ОВА (I) с *n*-октадеканом, *n*-эйкозаном и *n*-докозаном (II) (рис. 2–4).

Координата метатектики с увеличением длины алкана (*n* – число атомов С в алкане) смещается в сторону уменьшения содержания 5ОВА (рис. 5). Установлена линейная зависимость координаты метатектики (x_1 – доля 5ОВА, мол. %) от количества атомов С в алкане: $x_1 = -0.3131 \times n + 85.467$.

Таблица 2. Координаты метатектики и эвтектики в системах 5ОВА (I) – алкан (II)
Table 2. Metatectic and eutectic coordinates for 5OVA (I) – alkane (II) systems

Система ЖК (I) – алкан (II) / System of LC (I) – alkane (II)	Температура, °C / доля алкана, мол. % / Temperature, °C / alkane, mol. %	
	Метатектика / Metatectic	Эвтектика / Eutectic
5ОВА – <i>n</i> -гексадекан / 5ОВА – <i>n</i> -hexadecane	118.9 / 19.7	13.1 / >99.5
5ОВА – <i>n</i> -октадекан / 5ОВА – <i>n</i> -octadecane	118.0 / 19.9	25.3 / >99.5
5ОВА – <i>n</i> -эйкозан / 5ОВА – <i>n</i> -icosane	117.8 / 20.8	33.9 / >99.5
5ОВА – <i>n</i> -докозан / 5ОВА – <i>n</i> -docosane	118.7 / 21.5	40.2 / >99.5

Рис. 1. 5ОВА (I) – *n*-гексадекан (II) /
Fig. 1. 5ОВА (I) – *n*-hexadecane (II)

Рис. 2. 5ОВА (I) – *n*-октадекан (II) /
Fig. 2. 5ОВА (I) – *n*-octadecane (II)

Рис. 3. 5OBA (I) – *n*-эйкозан (II) /
Fig. 3. 5OBA (I) – *n*-icosane (II)

Рис. 4. 5OBA (I) – *n*-докозан (II) /
Fig. 4. 5OBA (I) – *n*-docosane (II)

Рис. 5. Зависимость координаты метатектики для систем 5OBA–C_nH_{2n+2} от числа атомов C в алкане. /
Fig. 5. Dependence of the metatectic coordinate for 5OBA–C_nH_{2n+2} systems on the number of atoms C in the alkane.

В точке метатектики была рассчитана избыточная энергия Гиббса 5OBA: $G^E_1 = RT_m \ln(\gamma_1)$, где R – газовая постоянная; T_m – температура метатектики; γ_1 – коэффициент активности ЖК. Значения этой величины уменьшаются от +0.48 до 0.43 кДж/моль с увеличением длины цепи немезогена. Таким образом, в системах 5OBA с *n*-алканами наблюдаются положительные отклонения от идеальности, что позволяет использовать для описания таких систем модель регулярного раствора с параметрами растворимости [5].

Были изучены политермы растворимости 5OBA с растворителями разных классов. На рис. 6 представлены данные по растворимости 5OBA в *n*-гексане, *n*-октане, циклогексане, бензоле, толуоле, пропан-1-оле, этилацетате. Видно, что лучше всего

4-пентилоксибензойная кислота растворяется в этилацетате и спирте, хуже всего – в *n*-алканах, промежуточное положение занимают ароматические соединения. Данные по растворимости ЖК (x_1 – мольная доля) хорошо описываются линейной зависимостью от обратной температуры:

$$-\ln(x_1) = a - b/T$$

Коэффициенты линейной зависимости a и b приведены в табл. 3.

Для корреляции растворимости 5OBA при 298 К в разных растворителях предложены модели на основе параметров растворимости Гильдебранда и Хансена, которые широко применяются для описания систем с положительными отклонениями от идеальности (см., напр., [30–32]):

Рис. 6. Политермы растворимости 5OBA: $\blacklozenge$ – *n*-гексан, $\bullet$ – *n*-октан, $+$ – циклогексан, $\blacksquare$ – бензол, $\times$ – толуол, $\times$ – пропан-1-ол, $\blacktriangle$ – этилацетат.

Fig. 6. Solubility polytherms of 5OBA: $\blacklozenge$ – *n*-hexane, $\bullet$ – *n*-octane, $+$ – cyclohexane, $\blacksquare$ – benzene, $\times$ – toluene, $\times$ – propan-1-ol, $\blacktriangle$ – ethyl acetate.

Таблица 3. Параметры политерм 5OBA
Table 3. Parameters for 5OBA polytherm solubilities

№	Растворитель / Solvent	<i>b</i>	<i>a</i>	R ²
1	<i>n</i> -Гексан / Hexane	5861.5	–10.963	0.9933
2	<i>n</i> -Октан / Octane	3067.9	–3.662	0.9512
3	Циклогексан / Cyclohexane	5043.2	–10.268	0.9943
4	Бензол / Benzene	1730.3	–0.894	0.9837
5	Толуол / Toluene	2577.8	–3.781	0.9634
6	Этилацетат / Ethyl acetate	2065.0	–2.673	0.9880
7	Пропан-1-ол / Propan-1-ol	993.4	0.990	0.9784

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{v,298} - RT}{V}} \text{ – параметр растворимости Гильдебранда, где } \Delta H_{v,298} \text{ – энтальпия испарения, } V \text{ – мольный объем компонента.}$$

дебранда, где $\Delta H_{v,298}$ – энтальпия испарения, V – мольный объем компонента.

$\delta_i = [\delta_{id}^2 + \delta_{ip}^2 + \delta_{ih}^2]^{0.5}$ – параметр растворимости Хансена, где δ_{id} – дисперсионная, δ_{ip} – полярная составляющие; δ_{ih} – вклад, учитывающий возможность образования водородных связей.

Параметры растворимости Гильдебранда и Хансена для растворителей взяты из справочника

[31], для 5OBA расчет проведен по схеме групповых составляющих Стефаниса [32]: $\delta_d = 18.46$, $\delta_p = 6.91$, $\delta_h = 5.93 \text{ МПа}^{1/2}$.

На рис. 7 показана зависимость растворимости 5OBA ($\ln X_1$) при 298 К от параметра растворимости растворителя (δ_2 , $\text{МПа}^{1/2}$). Из рисунка видно, что предполагаемая вершина купола (максимальная растворимость) совпадает с рассчитанным значением параметра растворимости Гильдебранда 5OBA ($22.3 \text{ МПа}^{1/2}$). Чем меньше разница в параметрах растворимости компонентов, тем выше растворимость 5OBA.

Рис. 7. Зависимость растворимости 5OBA ($\ln$) при 298 К от δ_2 /

Fig. 7. Solubility plot of 5OBA ($\ln$) from δ_2 at 298 K.

Рис. 8. Зависимость растворимости 5OBA (X_1) при 298 К от R_a /

Fig. 8. Solubility plot 5OBA (X_1) from R_a at 298 K.

На рис. 8 показана зависимость растворимости 5OBA (мольная доля, X_1) от приведенного радиуса (R_a) при температуре 298 К. Формула для расчета приведенного радиуса [31, 32]:

$$R_a^2 = 4.(\delta_{d(1)} - \delta_{d(2)})^2 + (\delta_{p(1)} - \delta_{p(2)})^2 + (\delta_{h(1)} - \delta_{h(2)})^2,$$

где $\delta_{d(1)}$ и $\delta_{d(2)}$ – параметры дисперсионного взаимодействия; $\delta_{p(1)}$ и $\delta_{p(2)}$ – параметры полярного взаимодействия ЖК и растворителя; $\delta_{h(1)}$ и $\delta_{h(2)}$ – параметры компонентов, учитывающие образование водородной связи при взаимодействии ЖК и растворителя.

При подборе растворителя для очистки индивидуальных ЖК необходимы данные по растворимости

и взаимной смешиваемости компонентов [5]. На графике зависимости растворимости ЖК от приведенного радиуса (рис. 8) видно, что с увеличением разницы в параметрах растворимости уменьшается растворимость, и с уменьшением R_a , соответственно, увеличивается растворимость ЖК, что соответствует общим положениям теории Хансена [31] и позволяет *априори* оценить растворимость ЖК в растворителях разных классов.

Заключение

1) Т-х-диаграммы систем 4-пентилоксибензойной кислоты с *n*-алканами (C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22}) содержат, как минимум, две неинвариантные точки: эвтектику

и метатектику. В исследованных системах эвтектика близка к «вырождению». Координата метатектики линейно зависит от числа атомов углерода в алкане.

2) Показана возможность оценки растворимости мезоморфной 4-пентилоксибензойной кислоты в растворителях разных классов с использованием параметров растворимости Гильдебранда и Хансена. Расчеты на основе параметров растворимости позво-

ляют подобрать растворители для очистки мезогенов методом массовой перекристаллизации. Лучшая растворимость при 298 К 4-пентилоксибензойной кислоты – в хлорбензоле.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

Список литературы:

1. История кафедры физической химии Московского института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова. *Вестник МИТХТ*. 2010;Юбилейный выпуск:32-36.
2. Флид В.Р. Естественно-научный факультет – молодость с вековыми традициями. *Вестник МИТХТ*. 2010;Юбилейный выпуск:44-63.
3. Pestov S. Physical properties of liquid crystals. Landolt-Boernstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. V. VIII/5A. Berlin-Heidelberg: Springer, 2003. 498 p.
4. Томилин М.Г., Пестов С.М. Свойства жидкокристаллических материалов. СПб.: Политехника; 2005. 296 с.
5. Молочко В.А., Пестов С.М. Фазовые равновесия и термодинамика систем с жидкими кристаллами. М.: МИТХТ; 2003. 242 с.
6. Mo J., Milleret G., Nagaraj M. Liquid crystal nanoparticles for commercial drug delivery. *Liquid Crystals Rev.* 2017;5(2):69-85. <https://doi.org/10.1080/21680396.2017.1361874>
7. Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu. Liquid crystalline polymers: Development trends and photocontrollable materials. *Russ. Chem. Rev.* 2017;86(11):1024-1072. <https://doi.org/10.1070/RCR4747>
8. Mušević I. Liquid-crystal micro-photonics. *Liquid Crystals Rev.* 2016;4(1):1-34. <https://doi.org/10.1080/21680396.2016.1157768>
9. Pestov S.M., Tomilin M.G. Increasing the viewing angles in displays based on liquid crystals. Review. *J. Optic. Technol.* 2012;79(9):576-587. <https://doi.org/10.1364/JOT.79.000576>
10. Cham Q. Li. (Ed.) Nanoscience with liquid crystals. From self-organized nanostructures to applications. N.Y.: Springer; 2014. 420 p.
11. Беляев В.В., Чилая Г.С. Жидкие кристаллы в начале XXI века. М.: ИИУ МГОУ; 2017. 142 с. ISBN 978-5-7017-2785-2
12. Беляев В.В. Жидкокристаллические дисплеи. Технологии настоящего и будущего. Часть 2. Новые технологии и области применения ЖК-дисплеев. *Электроника: Наука, технология, бизнес*. 2015;(10):124-131.
13. Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Thermal and dielectric investigations on supramolecular hydrogen bonded liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2012;569(1):72-91. <https://doi.org/10.1080/15421406.2012.703035>
14. Petrov M., Katranchev B., Rafailov P.M. The unique physical properties of the hydrogen bonded in dimers liquid crystals. *IOP Conf. Series: Journal of Physics*. 2017;780:012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/780/1/012012>
15. Subhasri P., Vasanthi T., Vijayakumar V.N. Investigation on induced non-tilted smectic A* and

References:

1. History of the Physical Chemistry Department of the Moscow Institute of M.V. Lomonosov Fine Chemical Technologies. *Vestnik MITHT*. 2010;Special Issue:32-36 (in Russ).
2. Flid V.R. Natural Science Faculty is an youth with century traditions. *Vestnik MITHT*. 2010;Special Issue:44-63 (in Russ).
3. Pestov S. Physical properties of liquid crystals. Landolt-Boernstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series. V. VIII/5A. Berlin-Heidelberg: Springer; 2003. 498 p.
4. Tomilin M.G., Pestov S.M. *Svoistva zhidkokristallicheskih materialov* (Properties of liquid crystalline materials). St. Petersburg: Polytechnika; 2005. 296 p. (in Russ.).
5. Molochko V.A., Pestov S.M. *Fazovye ravnovesiya i termodinamika sistem s zhidkimi kristallami* (Phase equilibrium and thermodynamics in systems with liquid crystals). Moscow: MITHT; 2003. 242 p. (in Russ.).
6. Mo J., Milleret G., Nagaraj M. Liquid crystal nanoparticles for commercial drug delivery. *Liquid Crystals Rev.* 2017;5(2):69-85. <https://doi.org/10.1080/21680396.2017.1361874>
7. Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu. Liquid crystalline polymers: Development trends and photocontrollable materials. *Russ. Chem. Rev.* 2017;86(11):1024-1072. <https://doi.org/10.1070/RCR4747>
8. Mušević I. Liquid-crystal micro-photonics. *Liquid Crystals Rev.* 2016;4(1):1-34. <https://doi.org/10.1080/21680396.2016.1157768>
9. Pestov S.M., Tomilin M.G. Increasing the viewing angles in displays based on liquid crystals. Review. *J. Optic. Technol.* 2012;79(9):576-587. <https://doi.org/10.1364/JOT.79.000576>
10. Cham Q. Li. (Ed.) Nanoscience with liquid crystals. From self-organized nanostructures to applications. N.Y.: Springer; 2014. 420 p.
11. Belyaev V.V., Chilaya G.S. Liquid crystals in the beginning of the 21st century. Moscow: IIU MGOU; 2017. 142 p. ISBN 978-5-7017-2785-2 (in Russ.).
12. Belyaev V.V. LCD. The technology of nowadays and future. Chapter 2. New technologies in application of LCD. *Elektronika: Nauka, tekhnologiya, biznes = Electronics: Science, Technology, Business*. 2015;10:124-131 (in Russ.).
13. Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Thermal and dielectric investigations on supramolecular hydrogen bonded liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2012;569(1):72-91. <https://doi.org/10.1080/15421406.2012.703035>
14. Petrov M., Katranchev B., Rafailov P.M. The unique physical properties of the hydrogen bonded in

thermochromic effect in tilted smectic C* phase of linear double hydrogen bonded ferroelectric liquid crystals. *J. Korean Phys. Soc.* 2019;74(4):368-373. <https://doi.org/10.3938/jkps.74.368>

16. Amabilino D.B., Smith D.K., Steed J. W. Supramolecular materials. *Chem. Soc. Rev.* 2017; 46(9):2404-2420. <https://doi.org/10.1039/C7CS00163K>

17. Chandrasekar G., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Calorimetric investigations of hydrogen-bonded liquid crystal binary mixtures. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;134(3):1799-1822. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7688-7>

18. Surekha M., Ashok Kumar A.V.N., Chalapathy P.V., Muniprasad M., Potukuchi D.M. Synthesis and phase transition characterization by polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry in hydrogen bonded chiral liquid crystal series: M*SA:nOBAs. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018;668(1):1-28. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1555350>

19. Rajanandkumar R., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Characterization of hydrogen bonded liquid crystals formed by suberic acid and alkyl benzoic acids. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2013;587(1):60-79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2013.821383>

20. Subhapriya P., Sadasivam K., Madhu Mohan M.L.N., Vijayanand P.S. Experimental and theoretical investigation of p-n alkoxybenzoic acid based liquid crystals – A DFT approach. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014;123:511-523. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.074>

21. Hart E., Lee G., Qian E., Jodray M., Barrera M., Fischer R., Che M., Liu Y., Zha O., Woods D., Acree W.E. Jr., Abraham M.H. Determination of Abraham model solute descriptors for 4-*tert*-butylbenzoic acid from experimental solubility data in organic monosolvents. *Phys. & Chem. Liquids*. 2018;57(4):445-452. <https://doi.org/10.1080/00319104.2018.1482552>

22. Reyes C.G., Baller J., Araki T., Lagerwall J.P.F. Isotropic–isotropic phase separation and spinodal decomposition in liquid crystal–solvent mixtures. *Soft Matter*. 2019;15:6044-6054. <https://doi.org/10.1039/c9sm00921c>

23. Беляев В.В., Гребенкин М.Ф., Лисецкий Л.Н. Влияние процессов димеризации на свойства смесей алкилбензойных и алкилциклогексанкарбоновых кислот. *Журн. физ. химии*. 1988;62:3087-3088.

24. Nosikova L.A., Kochetov A.N., Kudryashova Z.A., Melnikov A.B., Churakov A.V., Kuzmina L.G. Molecular and crystal structure of the cocrystal of *p*-*n*-heptyloxybenzoic acid – *p*-*n*-hexyloxybenzoic acid, obtained in the system of mesomorphic acids. *Crystallography Rep.* 2018;63(6):909-915. <https://doi.org/10.1134/S1063774518060238>

25. Bhagavath P., Mahabaleshwara S. Mesomorphism in binary mixtures of 4-((hexylimino)methyl) benzoic acid and 4-alkyloxybenzoic acids. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017;129(1):339-345. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6105-y>

26. Ilyin S., Konstantinov I. Rheological evidence for the existence of subphases in the liquid crystalline 4-*n*-alkoxybenzoic acids. *Liquid Crystals*. 2015;43(3):369-380. <https://doi.org/10.1080/02678292.2015.1116627>

27. Ermakov S.F., Myshkin N.K. *Liquid-crystal nanomaterials. Tribology and applications*. N.Y.: Springer; 2018. 267 p.

28. Armarego W.L.E., Chai C.L.L. *Purification of laboratory chemicals*. 5th ed. Amsterdam: Butterworth Heinemann; 2003. 609 p.

dimers liquid crystals. *IOP Conf. Series: Journal of Physics*. 2017;780:012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/780/1/012012>

15. Subhasri P., Vasanthi T., Vijayakumar V.N. Investigation on induced non-tilted smectic A* and thermochromic effect in tilted smectic C* phase of linear double hydrogen bonded ferroelectric liquid crystals. *J. Korean Phys. Soc.* 2019;74(4):368-373. <https://doi.org/10.3938/jkps.74.368>

16. Amabilino D.B., Smith D.K., Steed J. W. Supramolecular materials. *Chem. Soc. Rev.* 2017; 46(9):2404-2420. <https://doi.org/10.1039/C7CS00163K>

17. Chandrasekar G., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Calorimetric investigations of hydrogen-bonded liquid crystal binary mixtures. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;134(3):1799-1822. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7688-7>

18. Surekha M., Ashok Kumar A.V.N., Chalapathy P.V., Muniprasad M., Potukuchi D.M. Synthesis and phase transition characterization by polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry in hydrogen bonded chiral liquid crystal series: M*SA:nOBAs. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018;668(1):1-28. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1555350>

19. Rajanandkumar R., Pongali Sathya Prabu N., Madhu Mohan M.L.N. Characterization of hydrogen bonded liquid crystals formed by suberic acid and alkyl benzoic acids. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2013;587(1):60-79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2013.821383>

20. Subhapriya P., Sadasivam K., Madhu Mohan M.L.N., Vijayanand P.S. Experimental and theoretical investigation of p-n alkoxybenzoic acid based liquid crystals – A DFT approach. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014;123:511-523. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.074>

21. Hart E., Lee G., Qian E., Jodray M., Barrera M., Fischer R., Che M., Liu Y., Zha O., Woods D., Acree W.E. Jr., Abraham M.H. Determination of Abraham model solute descriptors for 4-*tert*-butylbenzoic acid from experimental solubility data in organic monosolvents. *Phys. & Chem. Liquids*. 2018;57(4):445-452. <https://doi.org/10.1080/00319104.2018.1482552>

22. Reyes C.G., Baller J., Araki T., Lagerwall J.P.F. Isotropic–isotropic phase separation and spinodal decomposition in liquid crystal–solvent mixtures. *Soft Matter*. 2019;15:6044-6054. <https://doi.org/10.1039/c9sm00921c>

23. Belyaev V.V., Grebenkin M.F., Lisetskii L.N. Influence of dimerization processes on the properties of mixtures alkylbenzene and alkylcyclohexane acids. *J. Phys. Chem.* 1988;62:3087-3088.

24. Nosikova L.A., Kochetov A.N., Kudryashova Z.A., Melnikov A.B., Churakov A.V., Kuzmina L.G. Molecular and crystal structure of the cocrystal of *p*-*n*-heptyloxybenzoic acid – *p*-*n*-hexyloxybenzoic acid, obtained in the system of mesomorphic acids. *Crystallography Rep.* 2018;63(6):909-915. <https://doi.org/10.1134/S1063774518060238>

25. Bhagavath P., Mahabaleshwara S. Mesomorphism in binary mixtures of 4-((hexylimino)methyl) benzoic acid and 4-alkyloxybenzoic acids. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017;129(1):339-345. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6105-y>

26. Ilyin S., Konstantinov I. Rheological evidence for the existence of subphases in the liquid crystalline 4-*n*-alkoxybenzoic acids. *Liquid Crystals*. 2015;43(3):369-380. <https://doi.org/10.1080/02678292.2015.1116627>

27. Ermakov S.F., Myshkin N.K. *Liquid-crystal nanomaterials. Tribology and applications*. N.Y.: Springer; 2018. 267 p.

29. Acree W.E. Jr., Chickos J.S. Phase change enthalpies and entropies of liquid crystals. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2006;35(3):1051-1330. <https://doi.org/10.1063/1.1901689>

30. Lei Z., Chen B., Li C., Liu H. Predictive molecular thermodynamic models for liquid solvents, solid salts, polymers, and ionic liquids. *Chem. Rev.* 2008;108(4):1419-1455. <https://doi.org/10.1021/cr068441+>

31. Hansen C.M. (Ed.) *Hansen Solubility Parameters. A User's handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2007. 544 p.

32. Stefanis E., Panayiotou C. Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method. *Int. J. Thermophys.* 2008;29:568-585. <https://doi.org/10.1007/s10765-008-0415-z>

28. Armarego W.L.E., Chai C.L.L. *Purification of laboratory chemicals*. 5th ed. Amsterdam: Butterworth Heinemann, 2003. 609 p.

29. Acree W.E. Jr., Chickos J.S. Phase change enthalpies and entropies of liquid crystals. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2006;35(3):1051-1330. <https://doi.org/10.1063/1.1901689>

30. Lei Z., Chen B., Li C., Liu H. Predictive molecular thermodynamic models for liquid solvents, solid salts, polymers, and ionic liquids. *Chem. Rev.* 2008;108(4):1419-1455. <https://doi.org/10.1021/cr068441+>

31. Hansen C.M. (Ed.) *Hansen Solubility Parameters. A User's handbook*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2007. 544 p.

32. Stefanis E., Panayiotou C. Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method. *Int. J. Thermophys.* 2008;29:568-585. <https://doi.org/10.1007/s10765-008-0415-z>

Об авторах:

Серегин Владимир Олегович, аспирант кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: v.seregin@chemmsu.ru.

Пестов Сергей Михайлович, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: pestovsm@yandex.ru. Scopus Author ID: 6507847129; ResearcherID: G-9361-2017

Зубаиров Рустам Маратович, студент Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: super.6566@yandex.ru.

About the authors:

Vladimir O. Seregin, Postgraduate Student, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: v.seregin@chemmsu.ru.

Sergei M. Pestov, Dr of Sci. (Chemistry), Professor of the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: pestovsm@yandex.ru. Scopus Author ID: 6507847129; ResearcherID: G-9361-2017

Rustam M. Zubairov, Student, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: super.6566@yandex.ru.

Поступила: 17.10.2019; Получена после доработки: 12.11.2019; Принята к опубликованию: 19.11.2019.
Submitted: October 17, 2019; Reviewed: November 12, 2019; Accepted: November 19, 2019.