

УДК 532.783:548.3

Е. И. Ефремова¹, З. А. Кудряшова¹, Л. А. Носикова¹, И. А. Караваев¹, С. А. Сырбу²

СОКРИСТАЛЛЫ В СИСТЕМАХ С АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ: ТЕНДЕНЦИИ К ОБРАЗОВАНИЮ

¹МИРЭА – Российский технологический университет,
пр. Вернадского, д. 78, 119571 Москва, Россия. E-mail: katife@mitht.ru

²Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия

Методами поляризационной оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии получены полные фазовые диаграммы бинарных систем, состоящих из гомологов *p*-*n*-алкилоксибензойных кислот с различной длиной алкоксильного заместителя: *p*-*n*-гексилоксибензойная кислота (6ОБК) – *p*-*n*-пентилоксибензойная кислота (5ОБК) и *p*-*n*-гексилоксибензойная кислота (6ОБК) – *p*-*n*-децилоксибензойная кислота (10ОБК). Рассмотрены закономерности образования сокристаллов в указанных системах. Полученные данные позволяют спрогнозировать возможные изменения свойств в системах на основе замещенных бензойных кислот.

Ключевые слова: алкилоксибензойная кислота, сокристалл, фазовая диаграмма.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.16

Е. И. Efremova¹, Z. A. Kudryashova¹, L. A. Nosikova¹, I. A. Karavaev¹, S. A. Syrbu²

COCRYSTALS IN SYSTEMS WITH ALKYLOXYBENZOIC ACIDS: FORMATION TENDENCIES

¹MIREA – Russian Technological University,
78 Vernadsky Av., Moscow, 119571, Russia. E-mail: katife@mitht.ru

²Ivanovo State University,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia

Complete phase diagrams of the binary systems formed by homologues of *p*-*n*-alkyloxybenzoic acids with different length of aliphatic substituents were obtained by polarizing optical microscopy and differential scanning calorimetry. The studied binary systems were *p*-*n*-hexyloxybenzoic acid (6OBA) – *p*-*n*-pentyloxybenzoic acid (5OBA) and *p*-*n*-hexyloxybenzoic acid (6OBA) – *p*-*n*-decyloxybenzoic acid (10OBA). The regularities of the formation of cocrystals of these systems have been considered. The performed study provides insight into changes of properties in the systems based on substituted benzoic acids.

Key words: alkyloxybenzoic acid, cocrystal, phase diagram.

Введение

Одной из фундаментальных основ создания композиционных мезоморфных материалов, обладающих заданным набором электрофизических свойств, является моделирование с помощью специфических межмолекулярных взаимодействий [1]. Использование соединений с группами атомов, способными к образованию специфических межмолекулярных связей, весьма перспективно при разработке жидкокристаллических (ЖК) материалов с прогнозируемым комплексом свойств [2]. За счет изменения совокупности слабых направленных взаимодействий разных типов, участвующих в формировании надмолекулярных архитектур, образуются соединения с новыми электрофизическими и мезоморфными свойствами [3–10] с сохранением общей анизотропии супрамолекулярных ансамблей. В настоящее время *n-n*-алкилоксибензойные кислоты (ОБК) являются востребованными прекурсорами для получения новых жидкокристаллических материалов [11–15]. В двойных системах на основе ОБК наблюдается усиление полимезоморфизма и, в зависимости от условий получения образуются как сокристаллы состава 1:1, 1:2 [16], так, возможно, и «смешанные» димеры в соотношении 1:1, структурная единица которых составлена из мономеров двух разных кислот [17–21]. Для смеси *n-n*-гексилоксибензойной и *n-n*-гептилоксибензойной кислоты образование смешанного димера состава 1:1 подтверждено методами ИК-спектроскопии, РФА, дилатометрией и диэлькометрией [18, 19]. Молекулярная и кристаллическая структура сокристалла состава 1:2, полученного в этой системе, была исследована методом РСА [22].

Ранее были получены фазовые диаграммы, а также исследованы жидкокристаллические свойства бинарных систем, состоящих из гомологов ОБК с разным типом мезоморфизма: *n-n*-гептилоксибензойная – *n-n*-ундецилоксибензойная кислоты (7ОБК–11ОБК); *n-n*-гексилоксибензойная – *n-n*-октилоксибензойная кислоты (6ОБК–8ОБК) [23–25]. Установлено, что в системе 7ОБК–11ОБК при соотношении компонентов 2:1 образуется промежуточная фаза (сокристалл γ). Его индивидуальность доказана совокупностью методов анализа (SAXS, РФА, дилатометрия, диэлькометрия, ДСК).

В бинарной смеси 6ОБК–8ОБК методом термического анализа были выявлены предпосылки к образованию сокристаллов в области, близкой

к эквимолярному соотношению компонентов. Исследование диэлектрических, оптических и объемных свойств во всех системах показало их нелинейное изменение от состава с экстремумом в области образования промежуточной фазы при отношении компонентов 1:1 или 1:2.

Построение фазовых диаграмм состояния, исследование кристаллической структуры [26], выявление закономерностей взаимодействия исходных компонентов, воспроизводимая методика и поиск условий образования сокристаллов определенного состава являются направлениями развития как в химии ЖК [27, 28], так и фармацевтической химии [29, 30].

Наиболее подходящими объектами для получения корреляций между диаграммами состояния и перспективностью использования систем могут служить алкилоксибензойные кислоты. Они благодаря своему строению и способности к образованию прочных водородных связей являются удобной моделью при создании новых мезоморфных материалов.

Целью нашего исследования являлось выявление закономерностей образования новых промежуточных фаз с управляемыми свойствами в гетеромолекулярных системах, состоящих из молекул замещенных бензойных кислот с различной длиной алкоксильного заместителя, на примере: 6ОБК–5ОБК; 6ОБК–10ОБК.

Экспериментальная часть

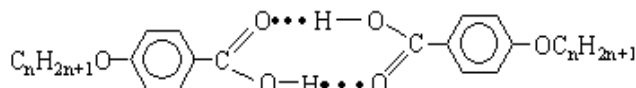
В качестве исследуемых жидкокристаллических веществ были использованы *пара-n*-алкилоксибензойные кислоты (табл.).

Коммерческие препараты исходных соединений были дополнительно очищены двойной перекристаллизацией из органических растворителей. Смеси кислот готовили методом термогравиметрии.

Температуры фазовых переходов ЖК и идентификация мезофаз проводились методом поляриметрической поляризационной микроскопии (ППМ) с помощью поляризационного микроскопа фирмы Zeiss Axioskop 40, с камерой Canon 5D Mark II и термостатом Linkam THMSE 600. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,1$ °C. Градуировку термпары ячейки проводили по реперным веществам.

Таблица. Характеристика исследуемых кислот, димеры которых имеют структуру:

Table. Studied acids and their dimer structure:



Название кислоты	Терминальный заместитель $C_nH_{2n+1}-$	Фазовый переход, температура $^{\circ}C$ / энтальпия кДж/моль		
		Sm	N	I
<i>n</i> -н-пентилоксибензойная	$C_5H_{11}-$		124,22 (19,2)	151 (2,2)
<i>n</i> -н-гексилоксибензойная	$C_6H_{13}-$		105,0 (14,2)	152,0 (3,3)
<i>n</i> -н-децилоксибензойная	$C_{10}H_{21}-$	96 (16,04)	124 (1,25)	143 (2,14)

Значения температур и энтальпий фазовых переходов смесей были получены на дифференциальном сканирующем калориметре Q-100 фирмы *Intec*. Измерения проводились в режиме нагревания-охлаждения в диапазоне температур 25–150 $^{\circ}C$ со скоростями 2,5–5 $^{\circ}C$ / мин., вблизи фазовых переходов 1 $^{\circ}C$ / мин. Погрешность эксперимента составила $\pm 0,5$ %.

Обсуждение результатов

Объекты исследования были выбраны таким образом, чтобы оценить влияние двух факторов (длины алкоксильного заместителя, типа мезоморфизма) на возможность образования новых промежуточных фаз в бинарных системах.

Методами ППМ и ДСК получена полная (Т-х) фазовая диаграмма четных гомологов *n*-н-алкилоксибензойных кислот, молекулы которых различаются по длине алкоксильного заместителя, а сами гомологи – по типу проявляемого мезоморфизма 6ОБК–10ОБК (рис. 1, а).

В системе для составов, содержащих 6ОБК до 25 мол. %, наблюдалось образование различных полиморфных кристаллических модификаций *n*-н-гексилоксибензойной кислоты, однако данные фазовые переходы являются метастабильными и не учитывались при построении фазовой диаграммы.

Выявлено, что в твердой фазе кислоты ограничено растворимы друг в друге, образуя твердые растворы на основе 6ОБК – α и на основе 10ОБК –

β . Область существования двухфазного равновесия ($\alpha + N_I$) составляет 3–5 градусов. Область существования двухфазного равновесия ($Sm + N_I$) составляет 1–2 градуса в области концентраций выше 25 мол. % 10ОБК. Установлено, что твердый раствор α на основе 6ОБК взаимодействует со смектическим раствором Sm при температуре $75,9 \pm 0,5$ $^{\circ}C$ и 20 мол. % 10ОБК по эвтектической реакции с образованием непрерывного нематического раствора: $\alpha + Sm \rightarrow N_I$. Смектическая фаза существует в довольно широкой области (выше 35 мол. % 10ОБК). Нематический раствор в системе непрерывный, образуется в интервале 107–124 $^{\circ}C$ в зависимости от состава. Переход N_2-I отвечает типу I по Розебому. Ширина двухфазной области сосуществования нематического и изотропного растворов не превышает 2 $^{\circ}C$.

На основе данных термического анализа определены границы существования твердых растворов в низкотемпературной области. В области сокристаллизации исходных компонентов с образованием γ наблюдалось скачкообразное изменение энтальпии при плавлении из кристалла в мезофазу в соответствии с рис. 1, б. Стоит отметить, что низкая симметрия кристаллических решеток исходных кислот не позволила более полно исследовать область γ и понять, имеет ли сокристалл постоянный или переменный состав. В результате на диаграмме однофазная область существования γ показана в диапазоне концентраций от 43 до 58 мол. % 10ОБК.

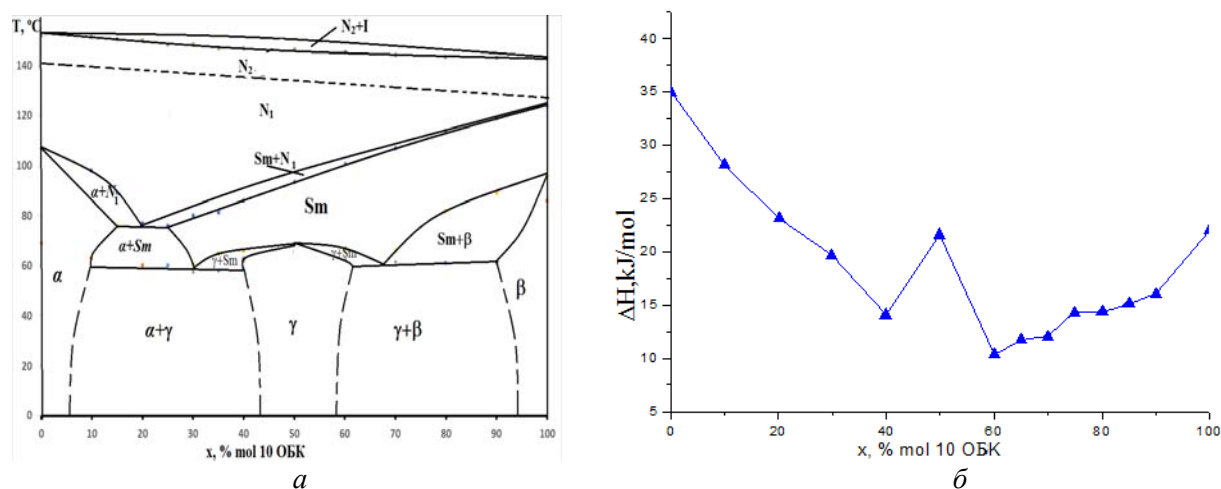


Рис. 1: а – Фазовая диаграмма 6ОБК–10ОБК, где α – твердый раствор на основе 6ОБК, β – твердый раствор на основе 10ОБК, γ – сокристалл; б – Зависимость энтальпии перехода из кристалла в мезофазу от состава в смесях 6ОБК–10ОБК

Fig. 1: а – Phase diagram of the 6OBA–10OBA system, where α is a solid solution on the basis of 6OBA, β is a solid solution on the basis of 10OBA, γ is a cocrystal; б – Dependence of melting enthalpy from crystalline phase to liquid crystal phase on the composition of the 6OBA–10OBA mixtures

Анализ значений энтальпий фазовых переходов (рис. 1, б) показал уменьшение энергетического барьера при плавлении твердой фазы в мезофазу для системы 6ОБК–10ОБК различного состава по сравнению с индивидуальными компонентами. Так, для исходных компонентов и смесей на их основе с молярной долей 10ОБК до 30,0 % и выше 70,0 % суммарный тепловой эффект при переходе кристалл (Cr) \rightarrow мезофаза составляет 10–27 кДж/моль, для смесей с содержанием 10ОБК от 30,0 до 70,0 мол. % энтальпия указанного фазового перехода уменьшается до 10 кДж/моль. Предполагается, что при близком к эквимолярному соотношению кислот энергия кристаллической решетки уменьшается. Это происходит за счет создания более плотной упаковки при самоорганизации димеров кислот с их упорядоченным расположением в кристаллической решетке. Последнее способствует образованию сокристалла γ . Такая ситуация возможна, если реализуется полиморфный переход в моноклинную модификацию в *n*-гексилоксибензойной кислоте. Именно в данной модификации кислоты за счет изменения взаимно-

го расположения алифатической и ароматической частей молекулы возникает надмолекулярная структура, аналогичная структуре 10ОБК, с чередующимися ароматической и алифатической областями, наблюдаемыми при исследовании кристаллической структуры [31]. Предполагаем, что такая трансформация *n*-гексилоксибензойной кислоты благоприятствует совместной сокристаллизации 6ОБК и 10ОБК в одной кристаллической ячейке с возникновением между димерами кислот слабых направленных взаимодействий. При других фазовых переходах первого рода, таких как $Sm \rightarrow N$ и $N \rightarrow I$, существенных различий в тепловых эффектах не наблюдается. Энтальпии этих фазовых переходов составляют 1 и 3 кДж/моль соответственно.

По аналогии с [18–25] анализ полученных энтальпий плавления, вид фазовой диаграммы и зафиксированные превращения в нематической фазе (ППМ) в соответствии с рис. 2 позволяют предположить, что в данной системе образуется сокристалл для 6ОБК–10ОБК при соотношении компонентов 1:1.

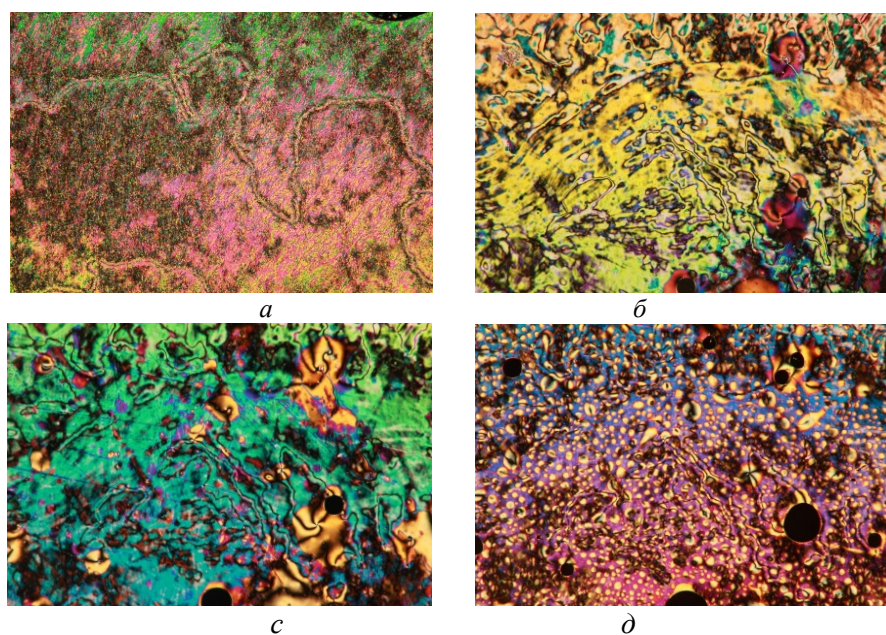


Рис. 2. Микрофотографии текстур нематической фазы системы 6ОБК–10ОБК при соотношении компонентов 1:1:
 $a - 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, $b - 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c - 145\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d - 149\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 2. Microphotographs of the nematic phase texture obtained for the 6OBA–10OBA system at an equimolar component ratio at temperatures: $a - 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, $b - 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c - 145\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d - 149\text{ }^{\circ}\text{C}$

В большинстве случаев для гомологов ОБК с длиной алкильной цепи короче 6 смешение с мезогенными и немезогенными веществами с комплементарными группами приводит либо к образованию только нематической фазы или фаз более высокого порядка, таких как *SmG*, *SmB* [32]. Термический анализ и сравнение энтальпий фазовых переходов для смесей различных составов для системы 6ОБК–5ОБК не показал аномального изменения свойств при переходе в мезофазу по сравнению с индивидуальными компонентами (рис. 3, б), как это было в случае с системой 6ОБК–10ОБК.

Кроме того, в отличие от вышеописанной системы, в системе 6ОБК–5ОБК образуется непрерывный твердый раствор α . Отметим, что исходные индивидуальные кислоты 6ОБК в триклинной, а 5ОБК в моноклинной кристаллических модификациях имеют принципиально иное молекулярное строение, чем длинноцепочечные гомологи алифатического ряда. Доказано, что надмолекулярные образования в ЖК-фазе генетически связаны со

структурой кислот в твердой фазе [31, 33, 34]. Поэтому при рассмотрении системы 6ОБК–5ОБК ожидалось, что и вид диаграммы будет иным. Предполагалось появление сокристалла в системе из двух близких гомологов со схожей кристаллической структурой, но исследование системы показало возникновение более высокоупорядоченной мезофазы *SmG* (рис. 3, а).

Анализ данных, полученных методами ППМ и ДСК для этой системы, показал, что в узком диапазоне концентраций от 45 до 55 мол. % 6ОБК на основе смеси твердых растворов 6ОБК α' + α по эвтектической реакции при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, по-видимому, индуцируется фаза более высокого порядка – *SmG*. Вероятно, это происходит вследствие проявления полиморфизма *n*-*n*-гексилоксибензойной кислотой. Образование фазы более высокого порядка можно объяснить структурными особенностями 6ОБК, которая при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ переходит из триклинной в моноклинную модификацию, описанную в [33].

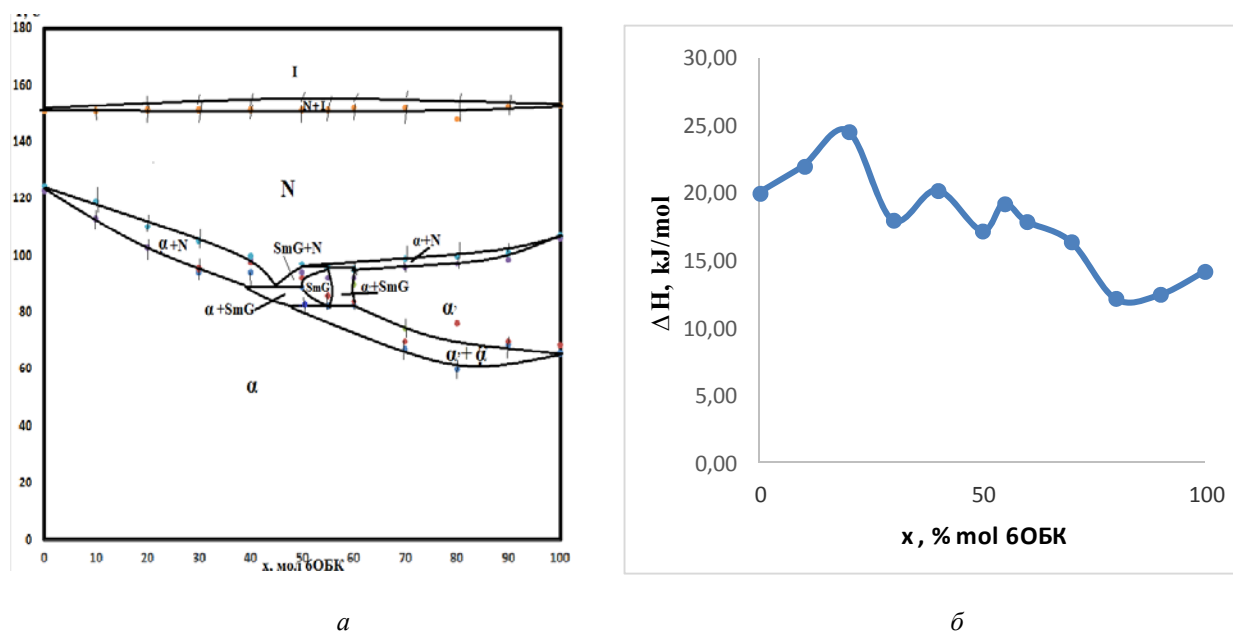


Рис. 3: а – Фазовая диаграмма 6ОБК–5ОБК; б – Зависимость энтальпии перехода из кристалла в мезофазу от состава в смесях 6ОБК–5ОБК

Fig. 3: а – Phase diagram of the 6OBA-5OBA system; б – Dependence of melting enthalpy from crystalline phase to liquid crystal phase on the composition of the 6OBA-5OBA mixtures

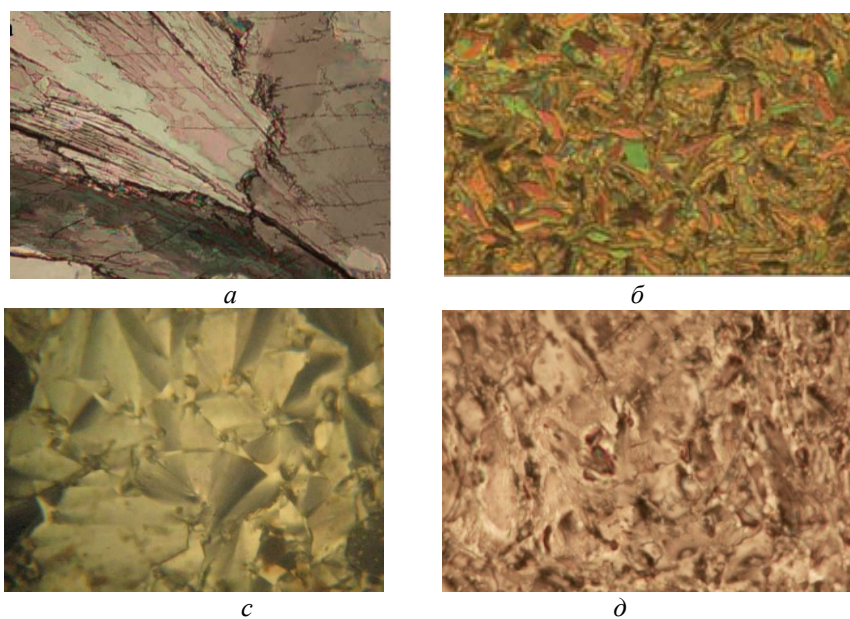


Рис. 4. Микрофотографии текстур системы 6ОБК–5ОБК при соотношении компонентов 1:1, где:
а – α – твердый раствор на основе моноклинной модификации 6ОБК и 5ОБК ($T = 60$ °C),
б – α' – твердый раствор на основе триклинной 6ОБК ($T = 80$ °C), в – текстура предполагаемой фазы SmG ($T = 90$ °C),
г – нематическая фаза N ($T = 105$ °C)

Fig. 4. Textures of phases of the 6OBA-5OBA system at an equimolar component ratio:
а – α – solid solution based on 6OBA and 5OBA at $T = 60$ °C, б – α' – solid solution based on 6OBA at $T = 80$ °C,
в – SmG phase at $T = 90$ °C, г – nematic phase N at $T = 105$ °C

Исходные кислоты в данных кристаллических модификациях имеют недостаточное количество слабых специфических взаимодействий для создания устойчивого супрамолекулярного ансамбля в кристаллической фазе и для существования стабильной смектической фазы [31]. Область существования двухфазного равновесия ($\alpha' + N$) составляет 3–5 градусов. Непрерывный нематический раствор в системе образуется в интервале 107–124 °С в зависимости от содержания 5ОБК. Минимальная температура, при которой образуется нематическая фаза в рассматриваемой системе, соответствует температуре эвтектического равновесия $\alpha + SmG \leftrightarrow N$. Ширина двухфазной области сосуществования нематического и изотропного растворов не превышает 2 °С.

Для этой системы образование сокристалла маловероятно, поскольку у исходных кислот 6ОБК в триклинной и у 5ОБК в моноклинной модификациях недостаточное количество структуроформирующих факторов, таких как π -стэкинг взаимодействия между ароматическими фрагментами [34], которые способствовали бы образованию и стабилизации супрамолекулярного ансамбля. Единственным типом взаимодействий, обуславливающим структурированность расплава, являются Н-связи между карбоксильными группами кислот. Они и определяют свойства нематической фазы для жидкого кристалла с более короткими алифатическими цепями. Благодаря полиморфизму 6ОБК и близким кристаллографическим характеристикам, длинам концевых заместителей образуется новая фаза SmG . Можно предположить, что если бы исходные кислоты находились в иной кристаллической модификации, то при данном соотношении возможно образование сокристалла. Поскольку у 5ОБК в триклинной, а у 6ОБК в моноклинной модификации существует более одного структурообразующего фактора, это может способствовать образованию нового супрамолекулярного ансамбля.

На основе данных ППМ выявлено, что в исследованных смесях тенденция существования двух нематических субфаз сохраняется только в системе 6ОБК–10ОБК, а в 6ОБК–5ОБК отсутствует. Вероятно, что причиной смены текстуры является изменение концентрации циботактических кластеров, поддерживающих локальный смектический порядок в низкотемпературной нематической фазе. Однако в области составов, при которых происходит сокристаллизация, возникают

дополнительные превращения в нематической фазе, что может быть связано с образованием различных видов ассоциатов, изменением типа молекулярного строения, направлением директора. Для остальных составов подобное поведение не наблюдалось.

Таким образом, проведенное исследование выявило следующие закономерности взаимодействия ОБК:

- у ОБК с длиной алифатической цепи более 6 атомов при эквимольном соотношении компонентов имеется склонность к сокристаллизации, благодаря влиянию кооперативного эффекта слабых направленных взаимодействий (π -стэкинг между ароматическими фрагментами) происходит уменьшение энергии кристаллической решетки за счет создания более плотной упаковки при соотношениях близких к эквимольным;

- во всех смесях температура перехода ($Cr - ЖК$) понижается по сравнению с температурой перехода аналогичных переходов исходных кислот, т. е. увеличивается ориентационная составляющая энергии межмолекулярного взаимодействия. Это способствует росту степени мезофазного (нематического или смектического) порядка. По мере снижения температуры и приближения к температуре перехода ($Cr - ЖК$) смеси значения энергии Гиббса нематических доменов становятся сопоставимыми со значениями энергии Гиббса образования кристаллических зародышей или даже меньшими. Этому способствует появление вторых нематических и циботактических структур;

- существование двух нематических субфаз наблюдается в бинарных системах с длиной алкильной цепи от 6 до 10;

- решающее влияние на тип взаимодействия гомологов карбоновых кислот оказывает кристаллическая структура исходных компонентов и их склонность к полиморфизму.

Выводы

Вид фазовой диаграммы и анализ энтальпии плавления (6ОБК–10ОБК) позволяет предположить образование в системе сокристалла (γ) при молярном соотношении компонентов 1:1 6ОБК–10ОБК.

Было обнаружено, что в системе 6ОБК–5ОБК в узком диапазоне концентраций от 50 до 55 мол. % 6ОБК на основе высокотемпературной полиморфной модификации 6ОБК α' индуцируется

фаза более высокого порядка *SmG*. Образование сокристалла маловероятно из-за особенностей кристаллической структуры исходных веществ.

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод о том, что гетеромолекулярные системы на основе ОБК с длиной концевого заместителя более шести метиленовых фрагментов могут быть использованы в качестве прекурсоров для создания систем с управляемыми свойствами.

Преимущество полученных сокристаллов перед исходными кислотами состоит в том, что они: 1) за счет значительного увеличения области существования мезофаз могут быть использованы в более широком температурном диапазоне; 2) обладают более низкой температурой перехода из кристаллической фазы в ЖК; 3) характеризуются улучшенными физическими свойствами: явлениями смены знака диэлектрической анизотропии при изменении температуры; 4) имеют фазовые переходы между нематическими субфазами; 5) обладают высоким коэффициентом преломления [35].

Это делает перспективным их использование как моделей жидкокристаллических материалов.

Список литературы / References

1. Блинов Л. М. Жидкие кристаллы : структура и свойства. М. : Книжный дом «Либроком», 2013. 480 с. [Blinov L.M. Liquid crystals : structure and properties. M. : Book House Librocom, 2013, 480 p. (in Russ.)].
2. Cozan V., Avadanei M., Shova S. Crystal smectic E revisited for(E)-N-(biphenyl-4-ylmethylene)-4-butylaniline – mesomorphism, crystal structure and FTIR study. *J. Liq. Cryst.*, 2018, (46), 1–10. DOI: 10.1080/02678292.2018.1512665.
3. Abboud H.J., Lafta S.J., Tomi I.H.R. Synthesis and characterisation of asymmetrical mesogenic materials based on 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazole. *J. Liq. Cryst.*, 2017, **44** (14–15), 2230–2246.
4. Ryu S.H., Gim M., Lee W. Switchable photonic crystals using one-dimensional confined liquid crystals for photonic device application. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9** (3), 3186–3191.
5. Zhong H.Y., Chen L., Yang R. Azobenzene-containing liquid crystalline polyester with π – π interactions: diverse thermo- and photo-responsive behaviours. *J. Mater. Chem.*, 2017, **5** (13), 3306–3314.
6. Xiao Y., Zhang R., Gao H. Benzothiadiazole-based bolaamphiphiles: synthesis, selfassembly and white-light emissive properties. *J. Mater. Chem.*, 2019, **7**, 1237–1245.
7. Srinivasa H.T., Palakshamurthy B.S., Devarajogwda H.C. Synthesis, characterization, crystal structure and liquid crystal studies of some symmetric naphthalene derivative molecules. *Journal. Molecular Structure*, 2018, **1173**, 620–626.
8. Fuhrman E.J., Bornowski E.C., Carli J.T. Supramolecular liquid crystals displaying competitive hydrogen bonding: small molecule mesogens assembled through different hydrogen bond assemblies. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 2017, **656** (1), 48–53.
9. Mohammad A.K.T., Srinivasa H.T., Alrawi R.Y. Isoflavone-based trimer liquid crystals: synthesis, characterization, thermal and mesomorphic properties evaluations. *Liq. Cryst.*, 2019, 1–8. DOI: 10.1080/02678292.2019.1622045.
10. Srinivasa H.T. Chiral liquid crystals: Synthesis and characterisation for thermal and mesomorphic properties. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 2019, **680** (1), 10–19. DOI: 10.1080/15421406.2019.1624054.
11. Nessim R.I., Albalaa I.E. Study of the mesophase behavior of the possible dimers formed through mixing of two different parasubstituted benzoic acid derivatives. *Nature and Science*, 2014, **12** (11), 108–119.
12. Sıdır Y.G., Sıdır İ. Solvatochromic fluorescence of 4-alkoxybenzoic acid liquid crystals: ground and excited state dipole moments of monomer and dimer structures determined by solvatochromic shift methods. *J. Mol. Liq.*, 2015, **211**, 591–598. DOI: 0.1016/j.molliq.2015.07.053.
13. Liang T., Wu Y., Tan Y. Enhancing proton conduction via doping of supramolecular liquid crystals (4-alkoxybenzoic acids) with imidazole. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **637**, 22–30.
14. Ahmed S., Rahman M.M. Synthesis, characterization and liquid crystalline properties of a series of hydroxybiphenyl benzoate and biphenyl bis(benzoate). *J. Mol. Liq.*, 2016, **224**, 265–275.
15. Lu H., Wang J., Song X. Supramolecular Liquid Crystals Induced by Intermolecular Hydrogen Bonding. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, **537**, 93–102.
16. Blagden N., Coles S.J., Berry D.J. Pharmaceutical co-crystals-are there yet? *CrystEngComm.*, 2014, **16**, 5753–5761.
17. Kumar P.A., Swathi P., Pisipati V.G.K.M., Rajeswaris A.V. Induced Smectic-G Phase Through Intermolecular Hydrogen Bonding. Part XIII: Impact of a Nematogen on Phase Behaviour of Hydrogen-Bonded Liquid Crystals. *Phase Trans.*, 2003, **76** (7), 625–632.
18. Носикова Л. А., Кудряшова З. А., Исакова Л. Д., Сырбу С. А. Мезоморфные и диэлектрические свойства системы *n*-*n*-гексилоксибензойная кислота – *n*-*n*-гептилоксибензойная кислота // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82, № 12. С. 11–14. [Nosikova L.A., Kydryashova Z.A., Syrbu S.A. Mesomorphic and dielectric properties of the system *p*-*n*-hexyloxybenzoic acid – *p*-*n*-heptyloxybenzoic acid. *J. of Phys. and Chem.*, 2008, **82** (12), 11–14. (in Russ.)].

19. Kalinin N.V., Emelyanenko A.V., Nosikova L.A., Kudryashova Z.A. Recombination of dimers as a mechanism for the formation of several nematic phases. *Phys. Rev. E.*, 2013, **87** (6), 062502.
20. Сырбу С. А., Кудряшова З. А., Носикова Л. А., Ефремова Е. И. Исследование фазовых переходов в системе *p-n*-гептилоксибензойная – *p-n*-ундецилоксибензойная кислоты // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 2. С. 95–103 [Syrbu S.A., Kudryashova Z.A., Nosikova L.A., Efremova E.I. The study of phase transitions in the system *p-n*-heptyloxybenzoic – *p-n*-undeciloxybenzoic acid. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, 2, 95–103 (in Russ.)].
21. Сырбу С. А., Кудряшова З. А., Носикова Л. А., Ефремова Е. И. Особенности специфических межмолекулярных взаимодействий в системах, образованных *p-n*-алкилоксибензойными кислотами // *Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы*. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2013. С. 281–311. [Syrbu S.A., Kudryashova Z.A., Nosikova L.A., Efremova E.I. Features of specific intermolecular interactions in systems formed by *p-n*-alkyloxybenzoic acids. *Organic and hybrid nanomaterials: trends and prospects*. Ivanovo, 2013, 281–311 (in Russ.)].
22. Nosikova L.A., Kudryashova Z.A., Kochetov A.N., Melnikov A.B. Molecular and crystal structure of the cocrystal of *p-n*-heptyloxybenzoic acid–*p-n*-hexyloxybenzoic acid, obtained in the system of mesomorphic acids. *Crystallography Reports*, 2018, **63** (6), 909–915.
23. Efremova E.I., Shiryayev A.A., Kudryashova Z.A., Nosikova L.A., Syrbu S.A., Chernyshev V.V. Study of phase behavior in a system of linear hydrogen-bonded carboxylic acid homologues. *Phase Transitions*, 2015, **88** (5), 503–512.
24. Efremova E.I., Kudryashova Z.A., Nosikova L.A., Kovshik A.P., Dobrun L.A., Melnikov A.B. Phase Diagram and Dielectric Studies in Hydrogen-Bonded Liquid Crystal System. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 2016, **626** (1), 12–20.
25. Сырбу С. А., Ефремова Е. И., Кудряшова З. А., Носикова Л. А., Караваев И. А. Мезоморфные и физические свойства систем на основе *p-n*-алкилоксибензойных кислот // *Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография*. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2017. С. 178–211. [Syrbu S.A., Efremova E.I., Kudryashova Z.A., Nosikova L.A., Karavaev I.A. Mesomorphic and physical properties of systems based on *p-n*-alkyloxybenzoic acids. *Organic and hybrid nanomaterials: preparation and application prospects: monograph*. Ivanovo, 2017, 178–211 (in Russ.)].
26. Носикова Л. А., Кочетов А. Н., Кудряшова З. А., Цивадзе А. Ю. Конкуренция кислород- и азот-содержащих донорных лигандов при комплексообразовании меди с 2-(фенил-4-хлорфенил-ацетил)индандионом-1,3 // *Тонкие химические технологии*. 2018. Т. 13, № 6. С. 60–68. [Nosikova L.A., Kochetov A.N., Kudryashova Z.A., Tsivadze A.Y. Competition of oxygen- and nitrogen-donor ligands in the synthesis of complex compounds of copper with 2-(phenyl-4-chlorophenylacetyl)indandione-1,3. *Fine Chemical Technologies*, 2018, **13** (6), 60–68. (in Russ.) DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-60-68].
27. Javadian S., Dalir N., Gilani A.G. A new approach to study interaction parameters in cyanobiphenyl liquid crystal binary systems. *J. Chem. Thermodynamics*, 2015, **80**, 22–30.
28. Miranda M.D., Chávez F.V., Maria T.M.R., Eusebio M.E.S., Sebastião P.J., Silva M.R. Self-assembled liquid crystals by hydrogen bonding between bipyridyl and alkylbenzoic acids: solvent-free synthesis by mechanochemistry. *Liq. Cryst.*, 2014, 41, 1743–1750.
29. Cherukuvada S., Row T.N.G. Effect of inductive effect on the formation of cocrystals and eutectics. *CrystEngComm*, 2014, 16, 9930–9938.
30. Schartman R.R. On the thermodynamics of cocrystal formation. *J. Pharmaceutics*, 2009, **365**, 77–80.
31. Кузьмина Л. Г., Кучерепа Н. С., Пестов С. М., Кочетов А. Н., Рукк Н. С., Сырбу С. А. Молекулярная и кристаллическая структура 4-алкоксибензойных кислот: дизайн мезофазы // *Кристаллография*. 2009. Т. 54, № 5. С. 662–679. [Kuzmina L.G., Kucherepa N.S., Pestov S.M., Kochetov A.N., Syrbu S.A. Molecular and crystal structure of 4-alkoxybenzoic acids: mesophase design. *Crystallography*, 2009, **54** (5), 662–679 (in Russ.)].
32. Бурмистров В. А., Александровский В. В., Койфман О. И. Водородная связь в термотропных жидких кристаллах. М. : КРАСАНД, 2013. 352 с. [Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I. Hydrogen bond in thermotropic liquid crystals. М. : KRASAND, 2013, 352 p. (in Russ.)].
33. Брайан Р. Ф. Кристаллическая структура и жидкокристаллическая структура // *Журн. структ. хим.* 1982. Т. 23, № 1. С. 154–174. [Bryan R.F. Crystal structure and liquid crystallinity. *J. Struct. Chem.*, 1982, **23** (1), 154–174. (in Russ.)].
34. Пестов С. М., Кочетов А. Н., Рукк Н. С., Кузьмина Л. Г., Кучерепа Н. С. Алкилоксибензойные кислоты. I. Строение твердых фаз // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2008. Вып. 3. С. 29–38. [Pestov S.M., Kochetov A.N., Rukk N.S. Alkoxybenzoic acids. I. Structure of crystal phase. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2008, 3, 29–38 (in Russ.)].
35. Aakeröy C.B., Sinha A.S. Co-crystals : Preparation, Characterization and Applications. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2018, 342 p.

Поступила в редакцию 6.09.2019 г.
Received 6 September 2019