

УДК 547.595.3

В. С. Безбородов¹, В. И. Лапаник², С. Г. Михалёнок¹

**МЕЗОМОРФНЫЕ ЭФИРЫ 4-АЛКИЛ(АРИЛ)ЦИКЛОГЕКСЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.
МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА**

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, д. 13а, 220006 Минск, Беларусь. E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

²Институт прикладных физических проблем,
ул. Курчатова, д. 7, 220108 Минск, Беларусь

Статья посвящена изучению методов синтеза 4-алкил(арил)циклогексенкарбоновых кислот и их мезоморфных эфиров, исследованиям физико-химических свойств полученных соединений. Установлено, что мезоморфные эфиры 4-алкил(арил)циклогексенкарбоновых кислот обладают рядом преимуществ по сравнению с аналогичными эфирами 4-алкилбензойных, транс-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот и позволяют получать разнообразные ЖК-композиции с низким пороговым напряжением, малыми временами включения и выключения, широким температурным интервалом существования нематической фазы.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, анизотропные соединения, свойства жидкокристаллических соединений.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.3.52

V. S. Bezborodov¹, V. I. Lapanik², S. G. Mikhalyonok¹

**MESOMORPHIC ESTERS OF 4-ALKYL(ARYL)CYCLOHEXENECARBOXYLIC ACIDS.
SYNTHESIS AND PROPERTIES**

¹Belarusian State Technological University,
Sverdlova Str., 13a, 220006 Minsk, Belarus. E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

²Institute of Applied Physics Problems, Kurchatova Str., 7, 220108 Minsk, Belarus

The paper is dedicated to the synthesis of 4-alkyl(aryl)cyclohexenecarboxylic acids and their mesomorphic esters and the investigations of physical-chemical properties of the prepared compounds. It was found that the mesomorphic esters of 4-alkyl(aryl)cyclohexenecarboxylic acids have a number of advantages in comparison with the analogous esters of 4-alkylbenzoic and trans-4-alkylcyclohexanecarboxylic acids. They allow to obtain various LC compositions with low threshold voltage, fast switch-on and switch-off times and a wide temperature range of the nematic phase.

Key words: liquid crystals, anisotropic compounds, properties of liquid crystalline compounds.

Введение

Жидкокристаллические ариловые эфиры *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот [1–4] перспективны для использования в композициях, предназначенных для электрооптических устройств изображения информации. В отличие от соответствующих эфиров 4-алкилбензойных кислот они имеют более широкую область существования нематической фазы, меньшие значения вязкости и температуры образования мезофазы.

Однако, каталитическое гидрирование 4-алкилбензойных кислот на никеле Ренея или рутения на угле [5] требует жестких условий проведения реакции (150 °С, 60 атм.) и приводит к образованию одновременно с *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновыми кислотами соответствующих *цис*-кислот с выходом 30–40 %. Гидрирование 4-алкилбензойных кислот в уксусной кислоте в присутствии PtO₂ также приводит к смеси изомеров, а при восстановлении этих кислот натрием в амиловом и других спиртах [6] требуются большие количества реагентов и выход *транс*-кислот не превышает 15–20 %.

Учитывая практическую значимость жидкокристаллических гидрированных аналогов 4-алкилбензойных кислот, было целесообразно рассмотреть альтернативные методы получения *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот, синтезировать мезоморфные производные 4-алкилциклогексенкарбоновых кислот, изучить их жидкокристаллические свойства и оценить перспективность использования указанных соединений в ЖК-композициях, предназначенных для индикаторных устройств.

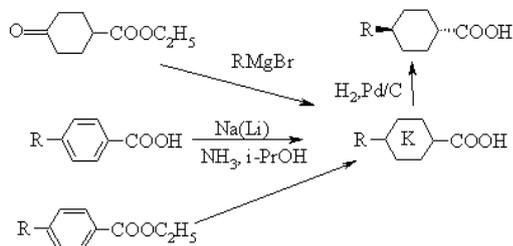


Рис. 1. Синтез 4-алкил(арил)циклогексенкарбоновых кислот:

R = алкильный, арильный радикалы; K = циклогексеновый фрагмент; X, X₁ = H, CH₃

Для синтеза 4-алкил(арил)циклогексенкарбоновых кислот, различающихся положением двойной связи в цикле, были использованы: восстановление 4-алкилбензойных кислот натрием или литием в жидком аммиаке (восстановление по Бёрчу), циклоприсоединение 2-замещенных 1,3-бутадиенов к акриловой кислоте или ее эфиру (реакция Дильса-Альдера), взаимодействие эфиров 4-циклогексанонкарбоновых кислот с алкил-магнийгалогенидами (рис. 1).

Эксперимент

Контроль за ходом реакции и за индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck), элюент: гексан–этилацетат. Чистоту и структуру исследованных жидкокристаллических соединений подтверждали данными элементного анализа, хромато-масс-спектрометрией (хромато-масс-спектрометр – HP 5972 MSD). ИК-спектры полученных соединений в растворе CCl₄ записывали на спектрофотометре «Specord IR-75». Спектры ЯМР ¹H растворов веществ в CDCl₃ записывали на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Температуры фазовых переходов определяли с помощью нагревательного столика, соединенного с поляризационным микроскопом, теплоты фазовых переходов измеряли на дифференциальных сканирующих калориметрах «Perkin-Elmer DSC-2» и «Setaram DSC-92». Измерения электрооптических параметров смесей проводили на автоматизированной установке при температуре 20 °С в твистовых ячейках с соответствующей толщиной зазора для каждой смеси. На ЖК-ячейку подавали симметричный сигнал прямоугольной формы, уровень которого устанавливался в пределах 0–10 В и частотой 1 кГц. Пропускание ячейки измеряли с помощью микроденситометра МД-100.

4-Пропил-1,5-циклогексадиенкарбоновая кислота (Iв)

К смеси 0,1 моль 4-пропилбензойной кислоты в 150 мл абсолютного эфира, 600 мл жидкого аммиака прибавляли при интенсивном перемешивании 0,3 моль эквивалентов лития и затем 50 мл этилового спирта. Смесь оставляли на ночь.

Образовавшийся остаток растворяли в воде, подкисляли соляной кислотой, органический слой экстрагировали гексаном, промывали водой, сушили сульфатом натрия. Кристаллы, полученные после отгонки растворителя, перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 50 %, $T_{пл}$ 104 °С. Найдено, %: С 72,44; Н 8,66. $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено, %: С 72,29; Н 8,43.

Аналогично была получена 4-гептил-1,5-циклогексадиенкарбоновая кислота (**Иж**) (табл. 1). Выход 43 %, $T_{пл}$ 76 °С. Найдено, %: С 75,82; Н 10,09. $C_{10}H_{22}O_2$. Вычислено, %: С 75,57; Н 9,91.

транс-4-Метил-2-циклогексенкарбоновая кислота (IIIa)

К смеси 0,3 моль 4-метилбензойной кислоты, 150 мл изопропилового спирта, 1 л жидкого аммиака при перемешивании добавляли 6–7 моль эквивалентов натрия. Смесь оставляли на ночь. Полученный твердый остаток растворяли в воде, подкисляли соляной кислотой. Органический слой экстрагировали гексаном, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, растворяли в 100 мл гексана, помещали в баню с сухим льдом. Выделившиеся кристаллы быстро отфильтровывали и еще раз перекристаллизовывали из гексана. Выход 45 %, $T_{пл}$ 39 °С. Найдено, %: С 68,81; Н 8,70. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено, %: С 68,57; Н 8,57.

Аналогично были получены другие *транс*-4-алкил-2-циклогексенкарбоновые кислоты (**IIIб-е**), представленные в таблице 2.

4-Пропил-1-циклогексенкарбоновая кислота (IIв)

0,02 моль *цис*-4-Пропил-2-циклогексенкарбоновой кислоты (**IV в**) термостатировали при температуре 150–160 °С 2 часа. Полученный продукт кристаллизовали из смеси гексан-метиэтилкетон. Выход 61 %, $T_{пл}$ 105 °С. Найдено %: С 71,68; Н 9,35. $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 71,42; Н 9,52.

Аналогично были получены другие 4-алкил-1-циклогексенкарбоновые кислоты (**IIa-е**).

4-Метил-3-циклогексенкарбоновая кислота (Va)

Смесь 0,5 моль изопрена, 0,5 моль акриловой кислоты, 0,1 г гидрохинона в 50 мл толуола выдерживали в автоклаве 12 часов при температуре 150 °С, разбавляли диэтиловым эфиром и фильтровали через слой силикагеля. Растворитель удаляли, кристаллы перекристаллизовывали из бензола. Выход 45 %, $T_{пл}$ 98 °С.

Аналогично получена 4-хлор-3-циклогексенкарбоновая кислота (**VIa**). Выход 51 %, $T_{пл}$ 116 °С.

Метилвый эфир 4-хлор-3-циклогексенкарбоновой кислоты (VIб)

К 0,02 г моль четыреххлористого олова в 50 мл бензола добавляли при температуре 0 °С 0,2 моль хлоропрена. После растворения соли, добавляли 0,2 моль метилового эфира акриловой кислоты. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч, выливали в разбавленный раствор соляной кислоты. Органический слой отделяли, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия и фильтровали через оксид алюминия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перегоняли при пониженном давлении. Выход 35 %, $T_{кип}$ 120 °С (25 мм рт.ст.), n_D^{20} 1,4896.

В присутствии эфирата трехфтористого бора выход продукта составил 30 %.

4-Пропил-3-циклогексенкарбоновая кислота (Vб)

К раствору реактива Гриньяра, полученному из 0,3 моль бромистого пропила и 0,3 моль магния в 500 мл безводного диэтилового эфира, добавляли при перемешивании 0,29 моль этилового эфира 4-циклогексанонкарбоновой кислоты в 100 мл диэтилового эфира и затем, после перемешивания в течение 1,5–2 ч, 0,3 моль хлористого ацетила. Реакционную смесь оставляли на ночь, обрабатывали разбавленной соляной кислотой. Органический слой промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, нагревали до 350 °С и собирали продукты пиролиза, перегоняющиеся до 250 °С при давлении 100 мм рт.ст. Полученный дистиллят кипятили в спиртовом растворе щелочи в течение 5–6 ч, разбавляли водой, подкисляли разбавленной соляной кислотой. Выделившееся маслообразное вещество экстрагировали диэтиловым эфиром, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из гексана. Выход 12 %, $T_{пл}$ 60 °С. Найдено, %: С 71,66; Н 9,89. $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено, %: С 71,42; Н 9,71.

Аналогичным образом получали 4-бутил-3-циклогексенкарбоновую и 4-пентил-3-циклогексенкарбоновую кислоты (**Vв,г**), которые без тщательной очистки использовали в дальнейших синтезах.

Эфиры 4-алкилциклогексенкарбоновых кислот (XVIII а-м, XIX а-ж, XX а-с, XXI а-к, XXII а-к, XXIV, XXV а-ж, XXVI а-ж)

К смеси 0,03 моль хлорангидрида соответствующей кислоты, полученной перемешиванием 0,03 моль кислоты, 0,035 моль хлористого тионила, 0,035 моль пиридина в 40 мл безводного диэтилового эфира, прибавляли 0,035 моль 4-замещенного фенола и 0,05 моль пиридина. Реакционную смесь выдерживали 10 ч при комнатной температуре, промывали разбавленным раствором соляной кислоты, водой, сушили безводным сульфатом магния. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выходы, температуры фазовых переходов эфиров представлены в табл. 3–9.

Результаты и их обсуждение

Известно [7], что 4-алкил-1(2)-циклогексенкарбоновые кислоты могут быть получены восстановлением 4-алкилбензойных кислот натрием или литием в жидком аммиаке в присутствии этилового, изопропилового спиртов или других растворителей (рис. 2).

В этой связи, представляло интерес использовать аналогичное восстановление 4-алкилбензойных кислот для получения 4-алкил-

циклогексенкарбоновых кислот, содержащих длинный алкильный радикал, и затем соответствующих мезоморфных эфиров. В процессе исследований было установлено, что при использовании этилового спирта и натрия восстанавливаются 4-алкилбензойные кислоты с числом атомов углерода в алкильной цепочке не больше пяти. При замене натрия на литий восстановление 4-алкилбензойных кислот не зависит от длины алкильного радикала. В этом случае преимущественно образуются с выходом 40–60 % 4-алкил-1,5-циклогексадиенкарбоновые кислоты (**Iа-ж**), которые также были получены восстановлением 4-алкилбензойных кислот 3–4 моль эквивалентов лития или натрия в смеси жидкого аммиака и изопропилового спирта. Дополнительное восстановление дигидрокислот (**Iа-ж**) тремя моль эквивалентов лития в присутствии этилового или изопропилового спиртов приводит к 4-алкил-1-циклогексенкарбоновым кислотам (**IIа-ж**), а восстановление двумя моль эквивалентов натрия в смеси жидкого аммиака и изопропилового спирта к *транс*- и *цис*-4-алкил-2-циклогексенкарбоновым кислотам (**IIIа-ж**, **IVа-ж**), которые были получены также с выходом 80 % (соотношение *транс*-, *цис*-кислот – 3:2) восстановлением 4-алкилбензойных кислот шестью моль эквивалентов натрия в аналогичной смеси (табл. 1, 2).

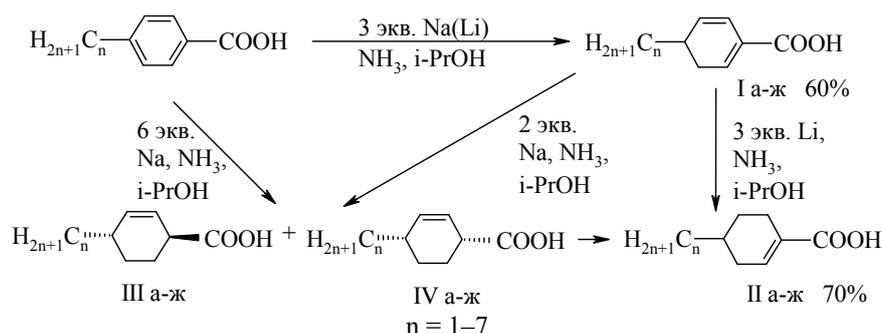


Рис. 2. Синтез 4-алкил-1(2)-циклогексенкарбоновых кислот

Следует отметить, что при нагревании до 150 °С или кипячении *цис*-4-алкил-2-циклогексенкарбоновых кислот в присутствии кислот или оснований не происходит характерной для насыщенных кислот [5] изомеризации, приводящей к соответствующим *транс*-изомерам. В этом случае наблюдается миграция двойной связи, сопровож-

дающаяся образованием 4-алкил-1-циклогексенкарбоновых кислот (**IIа-ж**), которые также получали дегидробромированием 4-алкил-1-бром-1-циклогексанкарбоновых кислот по Геллю–Фольгарду–Зелинскому или щелочным гидролизом продуктов взаимодействия *N*-(4-алкил-1-циклогексенил-1)морфолинов с трихлоруксусной кислотой [8].

Конфигурация *транс*- и *цис*-4-алкил-2-циклогексенкарбоновых кислот была подтверждена и установлена по наличию жидкокристаллических свойств у эфиров *транс*-кислот (**A**), имеющих стержнеобразную форму молекул, и отсутствию этих свойств у эфиров *цис*-кислот (**B**) (рис. 3).

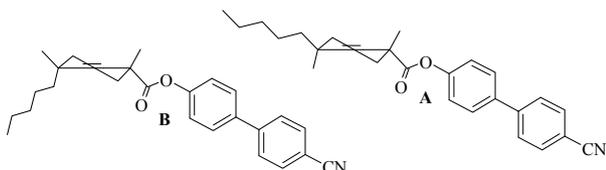
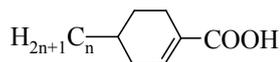


Рис. 3. Конфигурация молекул эфиров *цис*- и *транс*-4-алкил-2-циклогексенкарбоновых кислот

Таблица 1. 4-Алкил-1-циклогексенкарбоновые кислоты (**Ia-ж**)



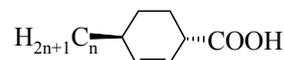
N	n	Температуры фазовых переходов*, °C				
		Кр	Нф	Иф	Иф	
а	1	•	–	39	•	
б	2	•	–	52	•	
в	3	•	45	•	57	•
г	4	•	15	•	32	•
д	5	•	14	•	71	•
е	6	•	24	•	62	•
ж	7	•	32	•	53	•

*точка указывает на наличие фазового состояния, тире – на отсутствие

В спектрах ПМР (δ , CDCl_3) 4-алкил-1,5-циклогексадиенкарбоновых кислот (**Ia-ж**) наблюдаются два дублета в области 6,27 и 5,67 м.д. ($J = 6$ Гц) и плохо разрешенный мультиплет при 6,95 м.д. сигналов протонов, расположенных при двойных связях. В спектрах ПМР 4-алкил-1-циклогексенкарбоновых кислот (**IIa-ж**) мультиплетный сигнал олефинового протона проявляется в области 7,00 м.д. В спектрах ПМР *транс*- и *цис*-4-алкил-2-циклогексенкарбоновых кислот (**IIIa-ж**, **IVa-ж**) протонам, расположенным при двойной связи, соответствует сигнал при 5,60 м.д., который после добавления в образцы сдвигающегося реагента – трис-[3-(трифторметилоксиметил)-d-

камфората]европия – в случае *транс*-кислот (**IIIa-ж**) расщепляется на два дублета с константой спин-спинового взаимодействия 11 Гц, в случае *цис*-кислот (**IVa-ж**) – на ряд плохо разрешенных мультиплетов. С увеличением концентрации сдвигающего реагента в спектрах ПМР образцов наблюдается смещение сигналов протонов циклогексеновых фрагментов в более слабое поле, причем смещение наиболее значительно для сигналов протонов, расположенных у первого и третьего атомов углерода. Константа спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов *транс*-изомеров (**IIIa-ж**) при увеличении концентрации сдвигающего реагента не меняется.

Таблица 2. *транс*-4-Алкил-2-циклогексенкарбоновые кислоты (**IIIa-e**)



N	n	Температуры фазовых переходов, °C				
		Кр	Нф	Иф	Иф	
а	3	•	–	105	•	
б	4	•	82	•	117	•
в	5	•	73	•	119	•
г	6	•	89	•	114	•
д	7	•	58	•	104	•
е	8	•	58	•	103	•

Проведенные нами исследования показали, что при восстановлении 4-алкилбензойных кислот щелочными металлами в жидком аммиаке в присутствии спиртов и других растворителей (этиловый, изопропиловый, пропиловый и третбутиловый спирты, тетрагидрофуран), аминов (метил-, этиламинов, этилендиамина) 4-алкил-3-циклогексенкарбоновые кислоты (**Va-г**) образуются в следовых количествах. Поэтому 4-метил-3-циклогексенкарбоновую кислоту (**Va**) получали, также как и 4-хлор-3-циклогексен-карбоновую кислоту (**VIa**) циклоприсоединением изопрена к акриловой кислоте в автоклаве при $T = 150$ °C или щелочным гидролизом метилового эфира 4-метил-3-циклогексенкарбоновой кислоты (**VII**), полученного взаимодействием изопрена с соответствующим эфиром акриловой кислоты в присутствии кислот Льюиса: эфира трихлористого бора, гидрата четыреххлористого олова [9, 10] (рис. 4).

В присутствии хлорида алюминия выход эфира (VII) ниже, т.к. в процессе реакции образуется значительное количество полимерных продуктов.

Метилловый эфир 4-(4-метоксифенил)-3-циклогексенкарбоновой кислоты (VIII) получали кипячением 2-(4-метоксифенил)-1,3-бутадиена с метиловым эфиром акриловой кислоты в толуоле [11].

К сожалению, труднодоступность и неустойчивость 2-алкил-1,3-бутадиенов [12] не позволили успешно использовать аналогичную конденсацию для синтеза 4-алкил-3-циклогексенкарбоновых кислот (Vб-г).

Попытка получения 4-замещенных-3-циклогексенкарбоновых кислот бромированием *N*-бромсукцинимидом метилового эфира 4-метил-3-циклогексенкарбоновой кислоты (VII) и затем превращением бромметилового фрагмента эфира 4-бромметил-3-циклогексенкарбоновой кислоты (IX) также не удалась. Аллильное бромирование эфира (VII) идет только в кольцо с образованием неустойчивых продуктов (X, XI), легко превращающихся в процессе реакции в метиловый эфир 4-толуиловой кислоты (XII) (рис. 5).

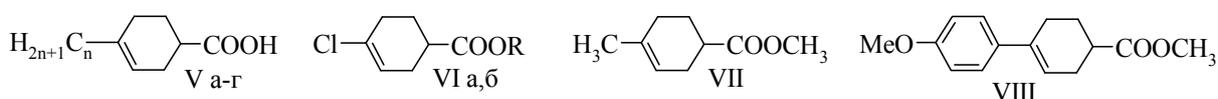


Рис. 4. 4-Алкил-3-циклогексенкарбоновые, 4-хлор-3-циклогексенкарбоновая кислоты и их эфиры: $n = 1, 3-5$; R = H(a), C_2H_5 (б)

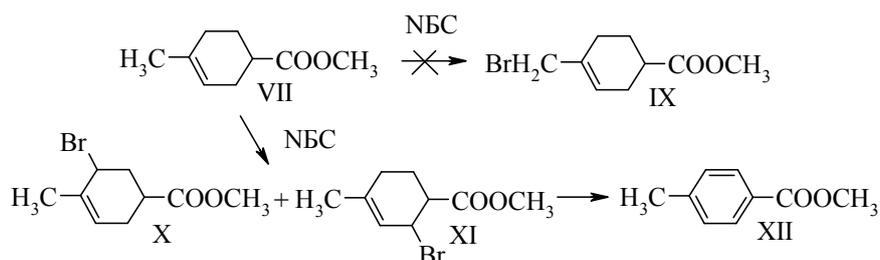


Рис. 5. Бромирование метилового эфира 4-метил-3-циклогексенкарбоновой кислоты

4-Алкил-3-циклогексенкарбоновые кислоты (Vб-г) (рис. 6) получали щелочным гидролизом продуктов пиролиза (XIIIб-г) эфиров 4-алкил-4-ацетилоксициклогексанкарбоновых кислот (XVIб-г), синтезированных взаимодействием алкилмагниий-бромидов с этиловым эфиром 4-циклогексанонкарбоновой кислоты (XIV) и затем добавлением

хлористого ацетила к реакционной смеси. Разложение магниевых производных (XVб-г) разбавленной соляной кислотой, последующая дегидратация оксипроизводных (XVIIб-г) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты или бисульфата калия, фосфорной и серной кислот приводят только к 3–5 % выходу непредельных эфиров (XIIIб-г).

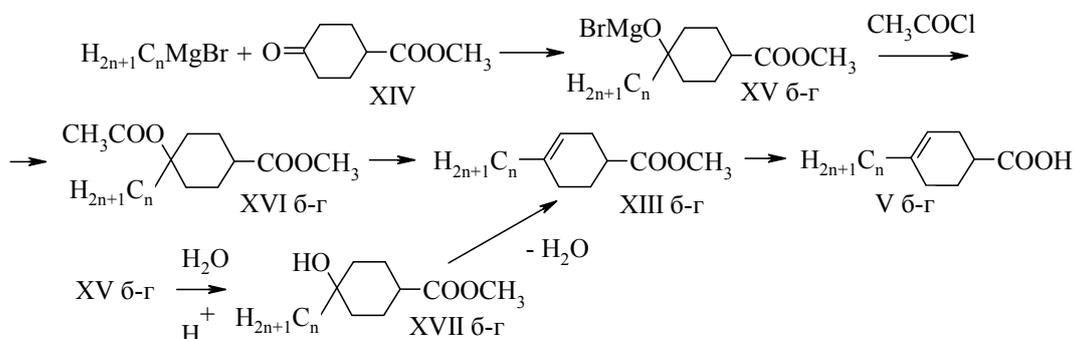


Рис. 6. Синтез 4-алкил-3-циклогексенкарбоновых кислот

Этиловый эфир 4-циклогексанонкарбоновой кислоты (**XIV**) получали внутримолекулярной конденсацией по Дикману продукта бис-присоединения этилового эфира акриловой кислоты к диэтиловому эфиру малоновой кислоты [8]. Следует отметить, что при взаимодействии этилового эфира 4-хлор-3-циклогексанкарбоновой кислоты (**VIб**) с концентрированной серной кислотой [8] аналогичный продукт образуется с минимальным выходом, а при восстановлении 4-алкокси(амино, ацетиламино)бензойных кислот натрием в жидком аммиаке [7] происходит элиминирование заместителей, сопровождающееся

образованием 2-циклогексенкарбоновой, 1-циклогексенкарбоновой кислот.

В спектрах ПМР кислот (**VIа-г**), мультиплетный сигнал олефинового протона наблюдается в области 5,18 м.д.

Жидкокристаллические эфиры (**XVIIIа-м**, **XIXа-ж**, **XXа-с**, **XXIа-к**, **XXIIа-к**, **XXIV**, **XXVа-ж**, **XXVIа-ж**) получали взаимодействием хлорангидридов соответствующих кислот с 4-замещенными фенолами в присутствии пиридина (рис. 7). Температуры фазовых переходов данных жидкокристаллических эфиров представлены в табл. 3–9.

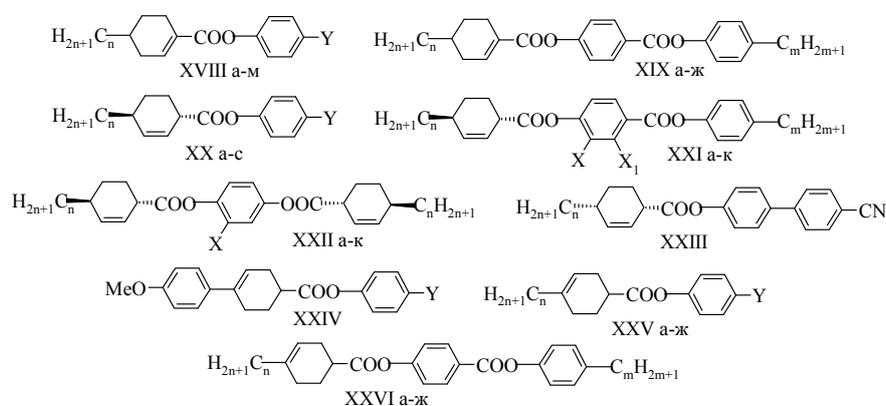
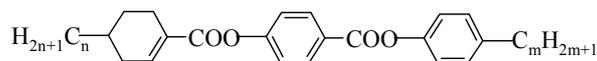


Рис. 7. Жидкокристаллические эфиры 4-алкилциклогексенкарбоновых кислот n, m = 1–7; Y = H, CN, C_mH_{2m+1}, OC_mH_{2m+1}, C₆H₄CN; X, X₁ = H, Cl, Br, CH₃

Таблица 3. Эфиры 4-алкил-1-циклогексенкарбоновых кислот (**XVIIIа-м**)

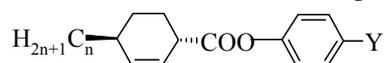
N	n	Y	Температуры фазовых переходов, °C				
			Кр	Нф	Иф		
а	3	OC ₄ H ₉	•	–	44	•	
б	3	OC ₅ H ₁₁	•	–	36	•	
в	4	OC ₄ H ₉	•	34	•	39	•
г	5	OC ₄ H ₉	•	45	•	51	•
д	3	CN	•	–	71	•	
е	4	CN	•	–	57	•	
ж	5	CN	•	42	•	44	•
з	8	CN	•	44	•	52	•
и	3	C ₆ H ₄ CN	•	109	•	224	•
к	4	C ₆ H ₄ CN	•	113	•	223	•
л	5	C ₆ H ₄ CN	•	104	•	218	•
м	8	C ₆ H ₄ CN	•	87	•	185	•

Таблица 4. Эфиры 4-алкил-1-циклогексенкарбоновых кислот (XIXa-ж)



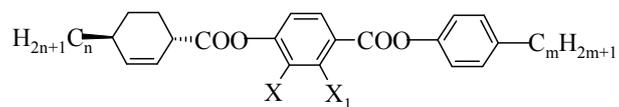
N	n	m	Температуры фазовых переходов, °C			
			Кр	Нф		Иф
а	3	1	•	–	142	•
б	3	2	•	96	•	169
в	4	5	•	67	•	173
г	5	4	•	69	•	170
д	3	2	•	104	–	175
е	3	2	•	99	•	181
ж	4	5	•	67	•	177

Таблица 5. Эфиры транс-4-алкил-2-циклогексенкарбоновых кислот (XXa-с)

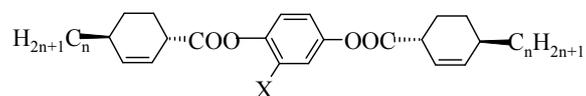


N	n	Y	Температуры, °C, теплоты (кал/моль) фазовых переходов			
			Кр	Нф		Иф
а	2	OC ₆ H ₁₃	•	18	–	40
б	3	OC ₄ H ₉	•	36	–	49
в	3	OC ₅ H ₁₁	•	27	•	45
г	3	OC ₆ H ₁₃	•	22	•	47,5
д	4	OC ₄ H ₉	•	23	–	45
е	4	OC ₆ H ₁₃	•	17	–	58
ж	5	OC ₃ H ₇	•	27	•	42
з	6	OC ₃ H ₇	•	25	•	44
и	6	OC ₄ H ₉	•	24	•	46,5
к*	3	CN	•	(9)	•	17
л	1	C ₆ H ₄ CN	•	85,5	•	168,5
м	2	C ₆ H ₄ CN	•	58	•	189
н	3	C ₆ H ₄ CN	•	(3000)	•	203
				(3300)		
о	4	C ₆ H ₄ CN	•	42,5	•	197
				(2700)		
п	5	C ₆ H ₄ CN	•	48,5	•	189
				(3200)		
р	6	C ₆ H ₄ CN	•	44	•	186
с	7	C ₆ H ₄ CN	•	65	•	185
				(3300)		

* в скобках приведена температура образования ЖК-фазы при охлаждении соединения из изотропной фазы

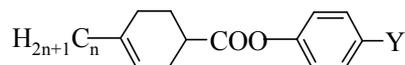
Таблица 6. Эфиры *транс*-4-алкил-2-циклогексенкарбоновых кислот (XXIa-к)

N	n	m	X	X ₁	Температуры фазовых переходов, °С				
					Кр	Нф	Иф		
а	1	1	H	H	•	77	•	148	•
б	1	2	H	H	•	53	•	162	•
в	1	5	H	H	•	53	•	145	•
г	2	5	H	H	•	50,5	•	134	•
д	3	2	H	H	•	54	•	148	•
е	3	5	H	H	•	48	•	166	•
ж	4	4	H	H	•	45	•	172	•
з	4	4	H	CH ₃	•	40	•	105	•
и	5	2	H	H	•	54	•	191	•
к	5	4	Br	H	•	67	•	137	•

Таблица 7. Эфиры *транс*-4-алкил-2-циклогексенкарбоновых кислот (XXIIa-к)

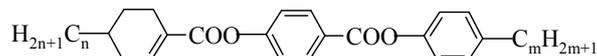
N	n	X	Температуры фазовых переходов, °С				
			Кр	Нф	Иф		
а	1	Cl	•	27	•	118	•
б	1	Cl	•	46	•	116	•
в	1	Cl	•	48	•	115	•
г	2	Br	•	34	•	94	•
д	3	Br	•	23	•	101	•
е	3	Br	•	48	•	101	•
ж	4	Br	•	48	•	100	•
з	4	CN	•	65	•	135	•
и	5	CH ₃	•	44	•	122	•
к	5	CH ₃	•	38	•	125	•

Таблица 8. Эфиры 4-алкил-3-циклогексенкарбоновых кислот (XXVa-ж)



N	n	Y	n ²⁰ _D	Температуры фазовых переходов, °C				
				Кр	Нф	Иф		
а	3	OC ₄ H ₉	—	•	—	8	•	
б	3	OC ₅ H ₁₁	—	•	—	5	•	
в	4	OC ₄ H ₉	—	•	—	20	•	
г	3	CN	1,5238	—	—		•	
д	4	CN	1,5196	—	—		•	
е	3	C ₆ H ₄ CN	—	•	63	•	172	•
ж	5	C ₆ H ₄ CN	—	•	64	•	165	•

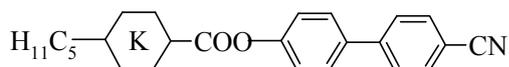
Таблица 9. Эфиры 4-алкил-3-циклогексенкарбоновых кислот (XXVIa-ж)



N	n	m	Температуры фазовых переходов, °C				
			Кр	Нф	Иф		
а	1	2	•	58	•	165	•
б	3	4	•	61	•	144	•
в	3	5	•	39	•	163	•
г	4	2	•	48	•	146	•
д	4	4	•	45	•	146	•
е	4	5	•	41	•	140	•
ж	5	2	•	70	•	142	•

При исследовании жидкокристаллических свойств эфиров (XVIIIa-м, XIXa-ж, XXa-с, XXIa-к, XXII a-к, XXIV, XXVa-ж, XXVIa-ж) (табл. 3–9) и сопоставлении их с аналогичными параметрами соответствующих ариловых эфиров *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот [8] было установлено, что появление двойной связи при 1-ом или 3-ем атомах углерода циклического фрагмента, вызывающее искажение стержнеобразной формы молекул, приводит к значительному сокращению температурного интервала существования нематической фазы (~ 50 °C) и снижению температуры образования ее у эфиров 4-алкил-3-циклогексенкарбоновых кислот (XXVa-ж, XXVIa-ж). Повышение температуры образования нематической фазы у эфиров 4-алкил-1-циклогексенкарбоновых кислот (XVIIIa-м, XIXa-ж)

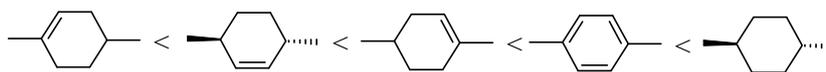
обусловлено, по-видимому, усилением боковых межмолекулярных взаимодействий в результате сопряжения двойной связи со сложноэфирным фрагментом. Температурный интервал существования нематической фазы эфиров *транс*-4-алкил-2-циклогексенкарбоновых кислот (XXa-с, XXIa-к, XXIIa-к), форма молекул которых близка к стержнеобразной, незначительно отличается от интервала соответствующих эфиров *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот. Однако, эти соединения характеризуются более низкой (~ 20–30 °C) температурой образования нематической фазы и небольшой теплотой перехода из кристаллического состояния в мезоморфное. Сравнительный анализ мезоморфных свойств 4-циано-4'-дифениловых эфиров кислот, различающихся циклическим фрагментом (К),



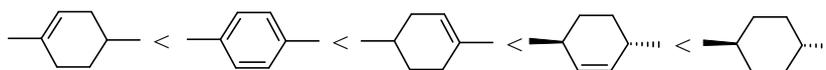
показал, что увеличение температуры плавления

или температуры перехода из нематической фазы в изотропную жидкость (T_{np}), увеличение температурного интервала существования нематической фазы (ΔT), как правило, наблюдается в следующих последовательностях:

T_{np} .



ΔT



Исследования динамических и электрооптических параметров смесей, состоящих из 4-пентил-4'-цианодифенила, одного из эфиров (XVIIIл, XXп, XXVж) или аналогичного эфира *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновой кислоты, показали, что мезоморфные эфиры *транс*-4-алкил-2-циклогексенкарбоновых, 4-алкил-3-циклогексенкарбоновых кислот представляют практический интерес и могут, также как и мезоморфные эфиры *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот, использоваться в качестве компонентов композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации. Смесей, содержащие эти соединения, имеют невысокую температуру образования нематической фазы ($-15\text{ }^\circ\text{C}$), широкий температурный интервал ее существования (до $75\text{ }^\circ\text{C}$), характеризуются низкими значениями порогового напряжения и напряжения насыщения (1,5–1,7 и 1,9–2,1 В соответственно), хорошими динамическими параметрами.

Выводы

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что мезоморфные эфиры 4-алкилциклогексенкарбоновых кислот характеризуются низкой температурой образования нематической фазы, широким температурным интервалом ее существования и могут, также как и мезоморфные эфиры *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот, использоваться в качестве компонентов композиций, предназначенных для

электрооптических устройств отображения информации.

Список литературы / References

1. Gray G. W., Kelly S. M. Liquid crystals for twisted nematic display devices // J. Mater. Chem. 1999. Vol. 9, Iss. 11. P. 2037–2050.
2. Goodby J. W. The nanoscale engineering of nematic liquid crystals for displays // Liquid Crystals. 2011. Vol. 38, Iss. 11–12. P. 1363–1387.
3. Deucher H.-J., Kuschel F., Konig S. Kristallin-flussige *trans*-4-*n*-alkylcyclohexancarbonsauer-4-cyanophenylester // Z. Chem. 1977. Bd. 17, Iss. 1. P. 64–73.
4. Deucher H.-J., Laaser B., Dolling W., Schubert H. Kristallinflussige *trans*-4-*n*-alkylcyclohexancarbonsaurephenyl ester // J. Prakt. Chem. 1978. Bd. 320, Iss. 1. P. 191–197.
5. Karamysheva L. A., Kovshev E. I., Barnik M. I. Mesomorphism and dielectric properties of phenyl 4-alkylbiphenyl-4-carboxylates and phenyl 4-(4-alkylphenyl)-cyclohexancarboxylates // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. Vol. 37, Iss. 1. P. 29–34.
6. Schubert H., Dehne R., Uhlig V. Kristalline-flussige *trans*-4-*n*-alkylcyclohexan-1-carbonsauren // Z. Chem. 1972. Vol. 12, Iss. 6. P. 219–220.
7. Camps F., Coll J., Pascual J. Monocyclic terpene alcohols. IV. Birch Reduction of *p*-isopropylbenzoic acid // J. Org. Chem. 1967. Vol. 32, Iss. 8. P. 2563–2566.
8. Bezborodov V. S., Konovalov V. A., Lapanik V. I., Minko A. A. Synthesis, mesomorphic properties and potential applications of aryl esters of 4-*n*-alkylcyclohexene-1-carboxylic acids in electrooptic displays // Liquid Crystals. 1989. Vol. 4, Iss. 4. P. 209–215.

9. *Danishevsky S., Katahara T.* Useful diene for Diels-Alder reaction // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. Vol. 96, Iss. 25. P. 7807–7808.
10. *Lutz E. F., Bailey G. M.* Regulation of structural isomerism simple Diels-Alder adducts // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86, Iss. 15. P. 3899–3901.
11. *Chatak U. R., Alam S. K., Chakraborti P. C., Rann B. C.* Condensed cyclic and bridged-ring systems // *J. Chem. Soc. Perk. Tr. I.* 1976. Iss. 18. P. 1669–1672.
12. *Marvel C. S., Myers R. L., Saunders J. H.* The preparation of 2-alkylbutadienes // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. Vol. 70, Iss. 11. P. 1694–1699.

Поступила в редакцию 18.05.2015 г.