

В. С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.,
С. Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф. ОХ,
Н. М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.,
А. И. Савельев, ассист. (БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФИРА ХАГЕМАНА, ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗОМОРФНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Учитывая, что с введением боковых заместителей в молекулы жидкокристаллических соединений может происходить снижение температуры образования мезофазы, нами с использованием доступного этилового эфира 2-метил-4-оксоциклогекс-2-енкарбоновой кислоты (эфир Хагемана) (**Ia**) и аналогичного ему эфира *цис*-2,6-диметил-4-оксоциклогекс-2-енкарбоновой кислоты (**Iб**) были синтезированы жидкокристаллические соединения, содержащие метильный радикал в боковом положении циклических фрагментов, и исследованы их мезоморфные свойства.

Эфиры (**Ia,б**) получали взаимодействием ацетоуксусного эфира с параформом или уксусным альдегидом в присутствии пиперидина (рис. 1).

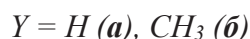
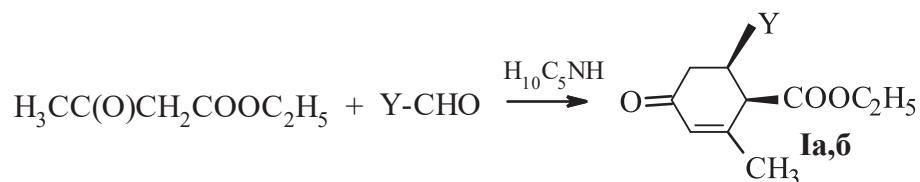


Рисунок 1 – Синтез эфиров (**Ia,б**)

Следует отметить, что взаимодействие ацетоуксусного эфира с этилиденацетоном в присутствии хлористого цинка приводит к образованию смеси этиловых эфиров *цис*-, *транс*-2,6-диметил-4-оксоциклогекс-2-енкарбоновых кислот (**Iб, б'**) (рис. 2).

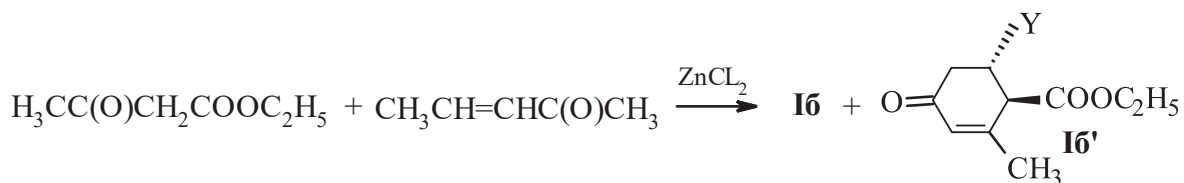


Рисунок 2 – Синтез эфиров (**Iб,б'**)

Для подтверждения *цис*-расположения заместителей у эфира (**Iб**) каталитическим гидрированием этилового эфира 4,4-этилендиокси-2-метилциклогекс-1-енкарбоновой кислоты (**II**) с последую-

щей обработкой эфира (III) разбавленной соляной кислотой получали этиловый эфир цис-2-метил-4-оксоциклогексанкарбоновой кислоты (IVa) и затем проводили сравнительный анализ ПМР спектров. Следует отметить, что в отличие от гидрирования, восстановление кетона (Ia) литием в жидком аммиаке приводит к образованию смеси изомеров (IIIa, IIIa') (рис. 3).

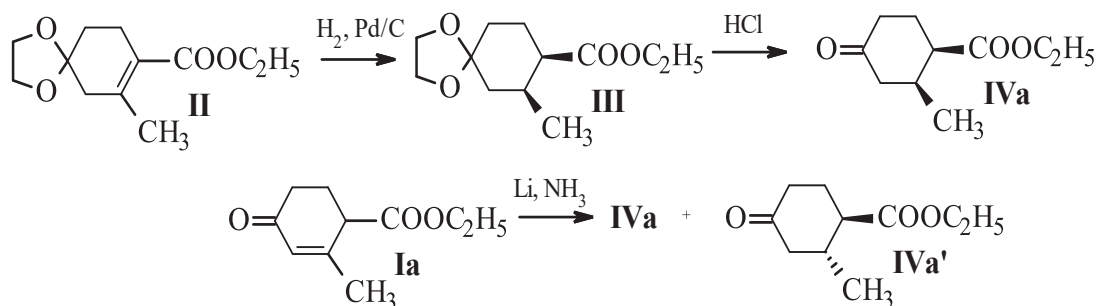


Рисунок 3 – Синтез эфиров (IVa, a')

Этиленкеталь (II) получали взаимодействием этиленгликоля со смесью этиловых эфиров 4,4-диэтокси-2-метилциклогекс-1-енкарбоновой (V), 4-этокси-2-метилциклогекса-1,3-диенкарбоновой (VI) кислот, образующихся при взаимодействии эфира Хагемана (Ia) с ортомуравьиным эфиром в присутствии борфтористоводородной кислоты (рис. 4).

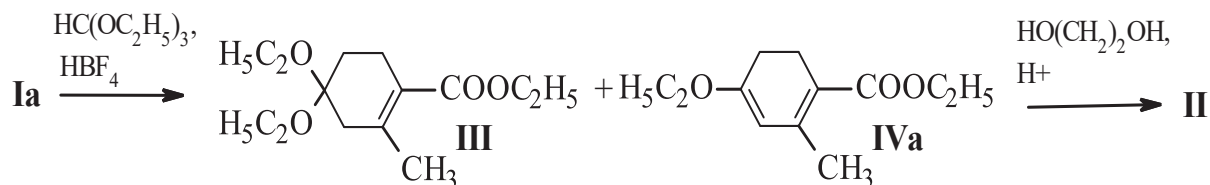
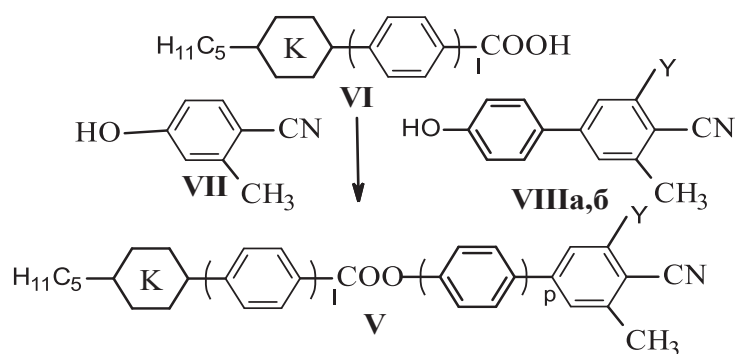


Рисунок 4 – Синтез этиленкеталей (II)

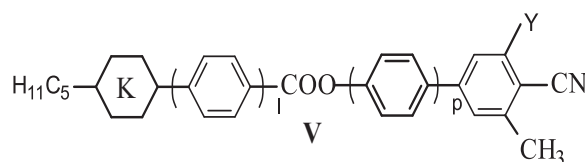
Жидкокристаллические соединения (V) (таблица 1), содержащие метильный радикал в боковом положении ароматических фрагментов, синтезировали взаимодействием соответствующих карбоновых кислот (VI) с 4-окси-2-метилбензонитрилом (VII), 4-окси-3'-метил-4'-цианодифенилом (VIIIa) или 4-окси-3',5'-диметил-4'-цианодифенилом (VIIIб), полученных из эфиров (Ia, б), применяя классические методы химических превращений.



K = циклогексановое или бензольное кольцо; $Y = H$ (а), CH_3 (б)

Рисунок 5 – Синтез ЖК соединений (V)

Таблица 1 – Температуры фазовых переходов ЖК эфиров (V)



К	l	p	Y	X	Температуры фазовых переходов, °C					
					Kp		Hф		Iф	ΔT
С	1	0	H	H	•	109	•	218	•	109
С	1	0	CH ₃	H	•	83	•	135	•	52
В	1	0	H	H	•	111	•	229	•	118
В	1	0	CH ₃	H	•	86	•	146	•	60
С	0	1	CH ₃	H	•	92	•	158	•	66
В	0	1	CH ₃	H	•	98	•	146	•	48
В	0	1	CH ₃	CH ₃	•		•	86	•	0

Примечание: С- циклогексановое, В – бензольное кольца

Жидкокристаллические соединения (XI) (таблица 2), содержащие метильный радикал в боковом положении циклогексанового кольца получали, используя в качестве исходных реагентов 4'-гидрокси-4-цианодифенил (X) и *транс*-4-алкил-*цис*-2-метил-циклогексан-1-*r*-карбоновые кислоты (IX), для синтеза которых в качестве исходного субстрата применяли этиловый эфир *цис*-2-метил-4-оксоциклогексанкарбоновой кислоты (IVa).

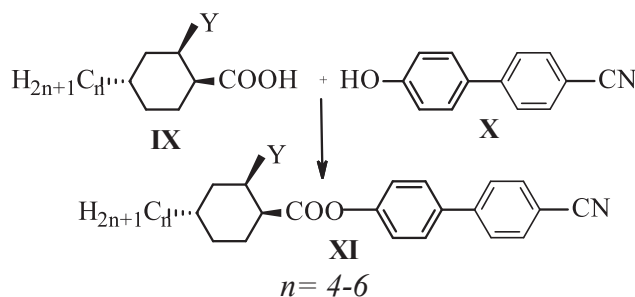
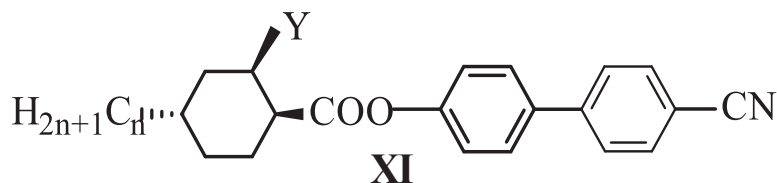


Рисунок 5 – Синтез ЖК соединений (XI)

Таблица 2 – Температуры фазовых переходов ЖК эфиров (XI)



n	Y	Температуры фазовых переходов, °С					
		Кр		Нф		Иф	ΔТ
4	CH ₃	•	88	•	187	•	99
5	H	•	96	•	222	•	126
5	CH ₃	•	73	•	183	•	110
6	CH ₃	•	69	•	191	•	122

Исследование жидкокристаллических свойств эфиров (V) показало (таблица 1), что введение орто-метильного радикала к нитрильной группе снижает температуру образования и резко сокращает интервал существования нематической фазы относительно незамещенных аналогов.

В отличие от них, 4-цианодифениловые эфиры транс-4-алкил-*цис*-2-метилциклогексан-1-*r*-карбоновых кислот (XI) характеризуются близким к аналогам температурным интервалом при более низкой температуре перехода в мезофазу.

Сравнительный анализ электрооптических и динамических параметров выявил преимущество композиций на основе 4-циано-3-метилфениловых эфиров (V) перед производными транс-4-алкилциклогексанкарбоновых и 4-алкилбензойных кислот.

Установлено, что эфиры (XI) являются эффективными компонентами ЖК-смесей: их использование позволяет снизить пороговое напряжение и напряжение насыщения на 0,3–0,6 В по сравнению с незамещенными соединениями.