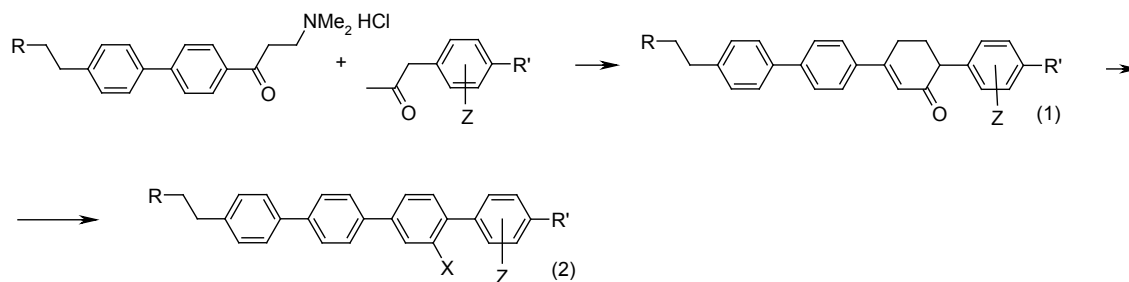


ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КВАТЕРФЕНИЛА В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТ ЖК СМЕСЕЙ С ВЫСОКОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Получен и исследован широкий круг латерально замещенных жидкокристаллических производных кватерфенила с достаточно низкими температурами плавления и хорошей смешиваемостью с другими ЖК соединениями. Предложены основные направления использования полученных соединений в ЖК композициях различного назначения.

Линейные полициклические ароматические соединения, главным образом производные дифенила и терфенила, хорошо изучены и широко используются в качестве компонент ЖК смесей самого различного назначения. Производные кватерфенила также представляют несомненный интерес, прежде всего для использования в ЖК смесях с высокой оптической анизотропией, однако их применение ограничено в связи с достаточно высокими температурами плавления и низкой растворимостью.

Нами разработаны эффективные способы получения широкого круга латерально замещенных производных кватерфенила с относительно низкими температурами плавления и хорошей смешиваемостью с другими ЖК соединениями. Разработанный нами ранее метод получения полициклических латерально замещенных структур был успешно адаптирован для синтеза ЖК производных кватерфенила [1,2]. Соли Манниха, образующиеся при взаимодействии соответствующих дифенильных ароматических кетонов с параформом и гидрохлоридом диметиламина, в присутствии основания реагируют с замещенными бензил метил кетонами с образованием тетрациклических 3,6-диарилзамещенных циклогексенонов (1), являющихся очень удобными интермедиатами, которые с использованием стандартных синтетических подходов легко превращаемыми в различные латерально замещенные тетрациклические ароматические соединения – производные кватерфенила (2). С использованием данного синтетического подхода нами был получен широкий ряд новых ЖК производных кватерфенила (2) с различными заместителями в латеральном положении, что позволило снизить их температуру плавления, улучшить смешиваемость с другими ЖК соединениями, сделать их перспективными компонентами для новых ЖК смесей с высокой оптической анизотропией. Ниже приведены схема получения указанных соединений, а также температуры их фазовых переходов некоторых из них.



2a. R=C₆H₁₃; X=Cl; R'=Cl;

2b. R=C₂H₅; X=CH₃; R'=Cl;

2c. R=C₆H₁₃; X=Cl; R'=OCF₃;

2d. R=C₂H₅; X=CH₃; R'=F;

2e. R=C₂H₅; X=Cl; R'=F;

2f. R=C₃H₇; X=Cl; R'=OCH₃; Z=2,3-F,F;

2h. R=C₃H₇; X=CH₃; R'=OCH₃; Z=2,3-F,F;

Cr 67 SmA 242 N 262 Isp

Cr 148 SmA 187 N 263 Iso

Cr 100 SmA 272 Iso

Cr 104 SmA 181 N 270 Iso

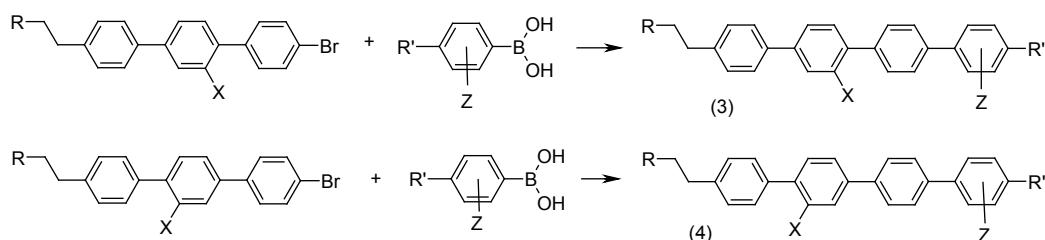
Cr 115 SmA 170 N 240 Iso

Cr 114 N 232 Iso

Cr 146 N 246 Iso

Среди полученных кватерфенилов (2) 2,3-дифторзамещенные производные (2f,h) представляют отдельный интерес как соединения с отрицательной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon$ -5,9), перспективные для использования в VA LCD дисплеях.

Была разработана также методика получения производных кватерфенила (3,4), предусматривающая комбинацию разработанного нами конденсационного способа с традиционным методом построения полиароматических структур – каталитическим кросс-сочетанием (реакция Сузуки). Данная методика обеспечивает более широкие синтетические возможности введения латеральных заместителей, как во второе, так и в третье фенильные кольца.



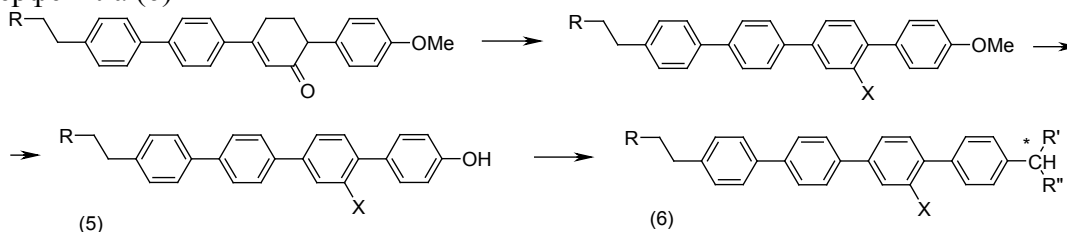
- 3a. $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$; $\text{X}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{OCF}_3$;
 3b. $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$; $\text{X}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{CF}_3$;
 3c. $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{Z}=3\text{-F}$; $\text{R}'=\text{NCS}$;
 4a. $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{X}=\text{CH}_3$; $\text{Z}=3\text{-F}$; $\text{R}'=\text{F}$;
 4b. $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{X}=\text{CH}_3$; $\text{Z}=2\text{-F}$; $\text{R}'=\text{F}$;
 4c. $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$; $\text{X}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{OCF}_3$;

- Cr 124 SmA 209 N 226 Iso;
 Cr 158 SmA 186 N 211 Iso;
 Cr 110 N 232 Iso
 Cr 97 N 208 Iso;
 Cr 122 N 203 Iso;
 Cr 113 SmA 230 N 239 Iso;

Как следует из приведенных выше данных, в зависимости от вводимых заместителей могут быть получены как производные кватерфенила с преимущественно нематической ЖК фазой, так и смектической. Значения оптической анизотропии (Δn) для соединений (2,3,4) варьируются в пределах 0,35-0,39 в зависимости от заместителей, в случае $\text{R}'=\text{NCS}$ $\Delta n=0,45$. Следует также отметить, что полученные соединения характеризуются не только наличием мезофазы, они также являются люминофорами с интенсивным свечением в синей области спектра как в растворах, так и в твердом состоянии, что делает возможным использование их в люминесцентных ЖК дисплеях [3].

С использованием разработанного нами конденсационного метода предложена методика получения гидроксилсодержащих производных кватерфенила (5), которые далее были использованы:

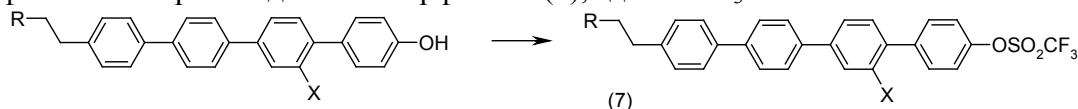
1. Как удобные интермедиаты для получения оптически активных производных кватерфенила (6)



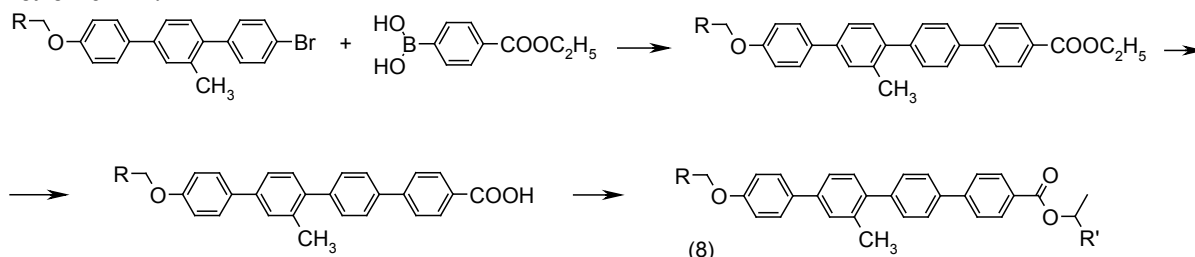
- 6a. $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$; $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}''=\text{C}_5\text{H}_{11}$; $\text{X}=\text{Cl}$;
 6b. $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$; $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}''=\text{C}_5\text{H}_{11}$; $\text{X}=\text{CH}_3$;
 6c. $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$; $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_{13}$; $\text{X}=\text{CH}_3$;

- Cr 38 SmC* 117 SmA 151 Iso
 Cr 40 SmC* 125 SmA 160 Iso
 Cr 29 SmC* 99 SmA 140 Iso

2. Как удобные интермедиаты для получения высокополярных трифторметилсульфонилокси производных кватерфенила (7), где $\text{X}=\text{CH}_3$ либо Cl .



Разработан также способ получения новых оптически активных ЖК производных кватерфенила (8), содержащих хиральный карбалкокси фрагмент в терминальном положении.

8a. R=C₉H₁₉; R' = COOC₄H₉;

Cr 24 SmA 162 Iso

9b. R=C₉H₁₉; R' = C₆H₁₃;

Cr 71 SmA 157 Iso

Оптически активные соединения (6,8) оказались уникальными компонентами новых ферроэлектрических ЖК смесей, с использованием которых изготовлены экспериментальные образцы 'shock-free' FLC дисплеев [4].

Список литературы

1. 3,6-Disubstituted cyclohexenones in the synthesis of new three ring liquid crystalline compounds with the negative dielectric anisotropy / G.Sasnouski, V.Bezborodov, R.Dabrowski, J.Dziaduszek // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011 – Vol. 542. – P.56 – 61.
2. Low viscosity, high birefringence liquid crystalline compounds and mixtures / V.Bezborodov, G.Sasnouski, R.Dabrowski, J.Dziaduszek, V.Lapanik, S.Gausa, S.T.Wu // Opto-Electronics Review – 2007 – Vol.15. – P. 47 – 51.
3. Люминесцентные жидкокристаллические материалы, излучающие в синей области спектра / В.С.Безбородов, В.И.Лапаник, А.А.Минько, Г.М.Сосновский, С.Н.Тимофеев // Электроника – 2008. – №11 – С.32 – 36.
4. Unique chiral compounds as part of mixtures with optimized properties for different types of FLCs / V.Lapanik, V.Bezborodov, G.Sasnouski, W.Haase // Phase Transitions. – 2012 – Vol. 85. – P.900 – 909.

A wide variety of the new lateral substituted liquid crystalline quaterphenyl derivatives with enough low melting points and good solubility is prepared and investigated. The main directions for their using in the different kind LC mixtures are proposed.

Сосновский Г.М., с.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, к.х.н., Минск, Беларусь, e-mail: g_sasnouski@yahoo.com

Лапаник В.И., зав. лабораторией НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, Минск, Беларусь, e-mail: vlapanik@yahoo.com

Безбородов В.С., профессор кафедры органической химии БГТУ, д.х.н., Минск, Беларусь, e-mail: v_bezborodov@yahoo.com