

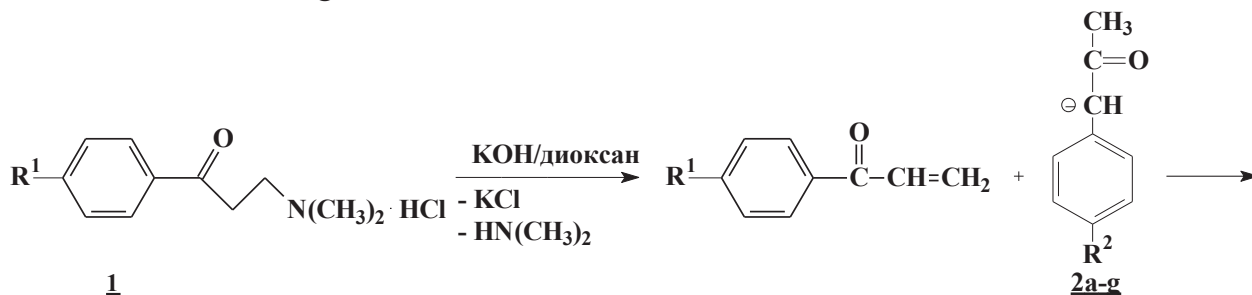
М.А. Лойко, Н.Б. Асадчий, С.Г. Михалёнок, В.С. Безбородов
**ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛАРИЛЦИКЛОГЕКСЕНОНОВ И
 ТЕРФЕНИЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

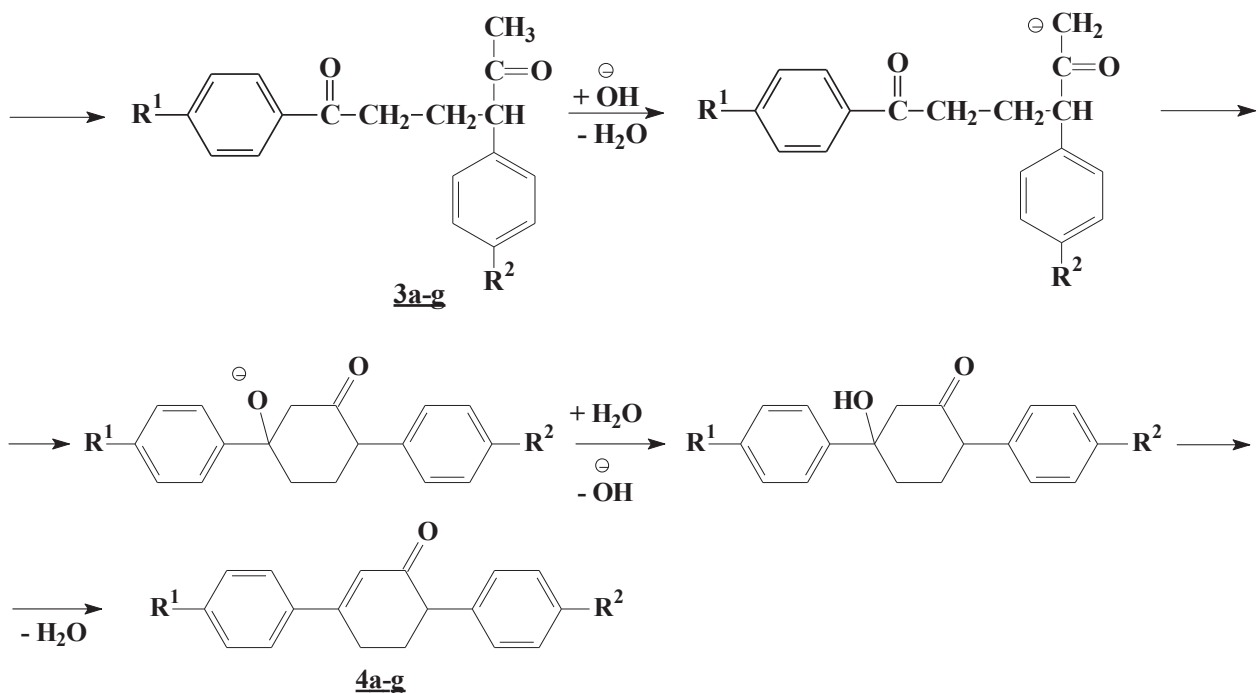
Белорусский государственный технологический университет, Минск

Терфенилы и их аналоги – один из практически важных классов жидкокристаллических веществ. Жидкокристаллические вещества входят в состав материалов, активно используемых в электрооптических устройствах. Жидкокристаллические материалы (ЖКМ) должны обладать определенными параметрами: низкой вязкостью, широким диапазоном существования смектической (Sm A) и нематической (N) фаз, термо- и фотохимической стабильностью, большой положительной диэлектрической анизотропией и т.д. Это обеспечит высокий контраст, широту цветовой гаммы, малое время переключения, высокую разрешающую способность, большие углы обзора, низкие управляющие напряжения, малую потребляемую энергию, широту температурного интервала эксплуатации [1].

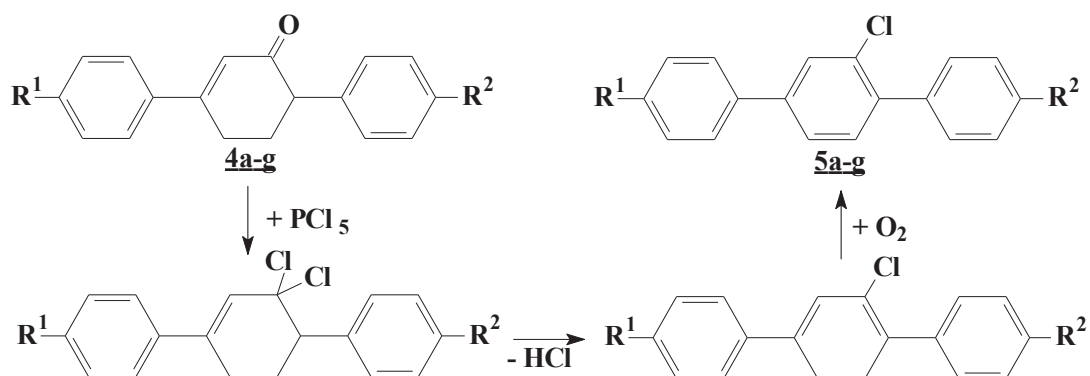
Целью данной работы являлось получение *para*-терфенилов, которое осуществлялось в два этапа. Первый этап представляет собой нуклеофильное присоединение (A_N) по кратной углерод-углеродной связи, сопряженной с электроноакцепторной группой, – реакция Михаэля. Реализация A_N реакции включает активацию акцептора Михаэля (сопряженного енона) под действием основного катализатора. Простота проведения A_N реакции послужила причиной ее широкого применения для синтеза аддуктов, которые могут легко подвергаться внутримолекулярным взаимодействиям с образованием циклических соединений.

На этой основе нами разработана методика эффективного получения 1,5-дикарбонильных производных из легкодоступных исходных веществ. В качестве акцептора Михаэля использовали фенилвинилкетон, полученный *in situ* из четвертичной аммониевой соли на основе 3-диметиламино-1-*R*-фенилпропан-1-она **1** (соли Манниха), в результате обработки ее сильным основанием. Сочетание проводилось с использованием в качестве нуклеофильного компонента замещенного фенилацетона **2a-g**. Образующейся в результате реакции Михаэля 1,5-дикетон **3a-g** претерпевает внутримолекулярную альдольную конденсацию с образованием циклогексенона **4a-g**.





На втором этапе действием хлорида фосфора (V) и кислорода воздуха на циклогексенон 4a-g получали целевой продукт 5a-g, строение веществ подтверждено данными ПМР-спектроскопии.



Большое внимание уделяется выяснению корреляции между структурой молекулы жидкого кристалла и температурами фазовых переходов и особенно температурой перехода из мезофазы в изотропную жидкость (температурой просветления, $T_{\text{пр}}$), получившей название термостабильности мезофазы.

Анализ физических свойств синтезированных веществ, позволяет сделать вывод, что термотропные мезогены, содержащие в качестве центральных групп ароматические фрагменты (терфенилы 5a-g), обладают более широким температурным интервалом (таблица 2), чем промежуточные продукты – диарилзамещённые циклогексеноны 4a-g (таблица 1). При замене циклогексанового кольца в терфенильной структуре на бензольное (кватерфенильная структура), предполагается незначительное увеличение термостабильности мезофазы и существенное возрастание вязкости [1]. Таким

образом, оптимальные физико-химические параметры достигаются в терфенильной структуре с циклогексановым заместителем в *пара*-положении.

Таблица 1 – Физические свойства и выходы полученных циклогексенонов 4

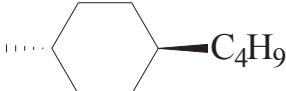
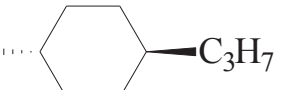
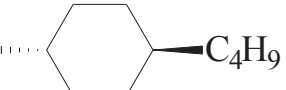

R ²	R ¹	Выход 4, %	T _{пл}	Sm A	N	T _{пр}
1	2	3	4	5	6	7
a. -OCH ₃		87	146	-	236 (разл.)	•
b. -OCF ₃		74	137	-	236 (разл.)	•
c. -Br		75	128	191	237 (разл.)	•
d. -Cl		67	131	175	225 (разл.)	•
e. -OCH ₃		68	152	-	220 (разл.)	•
f. -OCF ₃		67	146	-	220 (разл.)	•
g. -Cl		80	142	-	220 (разл.)	•

Таблица 2 – Физические свойства и выходы полученных терфенилов 5

R ²	R ¹	Выход 5, %	T _{пл}	Sm A	N	T _{пр}
1	2	3	4	5	6	7
a. -OCH ₃		61	109	-	274	•
b. -OCF ₃		63	100	-	274	•
c. -Br		61	97	-	278	•
d. -Cl		65	99	-	270	•
e. -OCH ₃		60	115	-	257	•
f. -OCF ₃		61	106	-	257	•
g. -Cl		63	102	-	253	•

Примечание – Sm A и N – температуры перехода в смектическую и нематическую фазы соответственно

Концевые заместители оказывают заметное влияние на эксплуатационные характеристики ЖКМ. Для увеличения диэлектрической анизотропии к фенильному кольцу присоединяют концевые полярные фрагменты, например гологеналкилы [2]. Однако введение их в молекулу имеет один отрицательный эффект по сравнению с концевым алкильным заместителем – снижение стабильности мезофазы, по причине большего размера атомов галогена [3]. Так введение атомов фтора в концевой алкоксильный фрагмент 5 b,f, по сравнению с 5 a,e, приводит к увеличению диэлектрической анизотропии, Δn^* ; снижению оптической анизотропии, Δn и увеличению интервала существования жидкокристаллической фазы [4].

Различные боковые заместители так же широко используются для изменения мезоморфного поведения жидкокристаллических веществ, применение для этого галогенсодержащих заместителей обусловлено их малыми размерами и высокой электроотрицательностью. Боковые заместители в центральном фрагменте молекулы как правило понижают T_{пл} и T_{пр}. Кроме

того увеличивается объем, занимаемый молекулой, и снижается плотность молекулярной упаковки. Замещение атома водорода на хлор обычно дает минимальные потери в термической стабильности мезофазы, но при этом обеспечивает резкое снижение температуры плавления [3].

Исходя из структуры терфенилов, можно говорить об их высокой гидролитической, фотохимической устойчивости и устойчивости к окислению, что не накладывает дополнительных ограничений на применение ЖКМ.

Таким образом, в ходе работы осуществлен синтез новых галогензамещенных соединений, содержащих терфенильный фрагмент. Изучены жидкокристаллические свойства этих веществ, позволяющие рекомендовать их для применения в качестве компонентов современных жидкокристаллических материалов.

Литературные источники

1. Томилин, М.Г. Свойства жидкокристаллических материалов / М.Г. Томилин, С.М. Пестов. – С-П.: Политехника, 2005. – 296 с.
2. Kula P. Mesomorphic, dielectric, and optical properties of fluorosubstituted biphenyls, terphenyls, and quaterphenyls / P. Kula etc. // Opto-Electronics Rev. – 2008 - V.16, № 4 – P. 379-385.
3. Kiryanov, A. Synthesis and mesomorphic properties of 1,1-difluoroalkylsubstituted biphenylthienyl and terphenyl liquid crystals. A comparative study of mesomorphic behavior relative to alkyl, alkoxy and alkanoyl analogs / A. Kiryanov // J. Mater.Chem. – 2001 – № 12 – P. 3068-3077.
4. Vieweg N. Terahertz properties of liquid crystals with negative dielectric anisotropy // Applied Optics. – 2010 – V.49, Issue 30, pp. 5764-5767.

M.A. Loiko, N.B. Asadchiy, S.G. Michalenok, V.S. Bezborodov

TERPHENYLS PREPARATION ON ALKYLARYLCYCLOHEXENONES BASIS

Belarusian State Technological University

Summary

During the research, the synthesis alkylarylcyclohexenones is carried out, on their basis liquid crystal materials containing terphenyls fragment and various lateral substituents were obtained. The properties of liquid-crystal-displaced p-terphenyls were surveyed to estimate the possibility to use them as components of liquid crystal materials. Obtained p-terphenyls have high dielectric anisotropy, reduced optical anisotropy, low viscosity, and wide range of liquid crystalline mesophase existence.