

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23233

(13) С1

(46) 2020.12.30

(51) МПК

C 09K 19/30 (2006.01)

C 09K 19/42 (2006.01)

(54) **ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И
КОМПОЗИЦИЯ НА ИХ ОСНОВЕ**

(21) Номер заявки: а 20150212

(22) 2015.04.16

(43) 2016.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

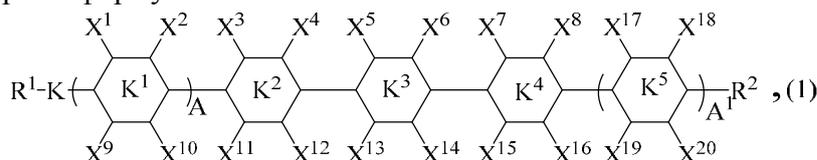
(72) Авторы: Безбородов Владимир Сте-
панович; Михалёнок Сергей Геор-
гиевич; Кузьменок Нина
Михайловна; Жарский Иван Михай-
лович; Дормешкин Олег Борисович;
Орёл Александр Станиславович; Ла-
паник Валерий Иванович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) US 2011/0233463 A1.
SU 1302684 A1, 1988.
WO 00/60027 A2.
SU 513969, 1976.
ВУ 8980 С1, 2007.

(57)

1. Оптически активное жидкокристаллическое ароматическое карбоциклическое со-
единение структурной формулы 1:



где R¹ означает Y-(CH₂)_n-(O)_m-(CH₂)_k-(O)_l-(CH₂)_p-Y¹,

Y-(CH₂)_n-CH=CH-(CH₂)_p-(O)_m-Y¹,

Y-(CH₂)_n-(O)_m-(CH₂)_k-(O)_l-CH=CH-(CH₂)_p-Y¹ или

Y-(CH₂)_n-CHY²-(O)_m-(CH₂)_k-(O)_l-CHY³-(CH₂)_p-Y¹;

R² означает Y¹-(CH₂)_n-CHY⁴-(CH=CH)_m-(CH₂)_k-(O)_l-(CH₂)_p-Y,

Y¹-(CH₂)_n-(CH=CH)_m-(CH₂)_k-(O)_l-CHY⁵-(CH₂)_p-Y,

Y¹-(CH₂)_n-CHY⁴-(CH=CH)_m-(CH₂)_k-(O)_l-CHY⁵-(CH₂)_p-Y,

Y¹-(CH₂)_n-CHY⁴-(CH=CH)_m-(CH₂)_k-(CH=CH)_l-CHY⁵-(CH₂)_p-Y,

Y¹-(CH₂)_n-CHY⁴-(C≡C)_m-(CH₂)_k-(O)_l-(CH₂)_p-Y,

Y¹-(CH₂)_n-(C≡C)_m-(CH₂)_k-(O)_l-CHY⁵-(CH₂)_p-Y или

Y¹-(CH₂)_n-CHY⁴-(C≡C)_m-(CH₂)_k-(O)_l-CHY³-(CH₂)_p-Y;

Y означает H или C_iH_{2i+1};

Y¹ означает одинарную связь, O-, CO-O- или -O-CO;

Y², Y³ означают H, F, Cl или C_jH_{2j+1};

Y⁴, Y⁵ означают H, F, Cl или C_hH_{2h+1};

n, p, k, j, i, h равны 0-7;

m, l равны 0 или 1;

К означает одинарную связь, циклогексановое, циклогексеновое или бензольное кольцо;
 А, А¹ равны 0 или 1;
 К¹, К², К³, К⁴, К⁵ означают одинарную связь, циклогексановое или бензольное кольцо;
 X¹-X²⁰ означают H, F, Cl или CH₃.

2. Жидкокристаллическая композиция для создания электрооптических устройств отображения информации, содержащая как минимум два соединения, образующих смектическую С* фазу, одним из которых является соединение формулы 1 по п. 1.

Изобретение относится к области органической химии и представляет собой новые оптически активные жидкокристаллические (ЖК) ароматические карбо- и гетероциклические соединения, образующие смектическую С* (ферроэлектрическую или сегнетоэлектрическую) фазу в широком температурном интервале, а также композицию на их основе, которые могут быть использованы при создании электрооптических устройств отображения информации: ЖК-индикаторов, экранов, панелей и т.д.

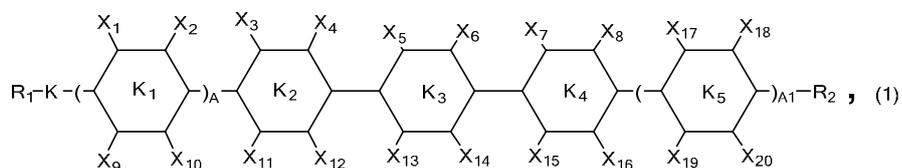
Недостатками большинства подобных жидкокристаллических соединений являются высокая температура образования смектической С* фазы и узкий температурный интервал ее существования, высокие значения рабочего напряжения электрического поля, прикладываемого к ЖК-ячейке с целью переориентации молекул ЖК [1-3].

Улучшение данных параметров наблюдается у некоторых ферроэлектрических ЖК-соединений [4]. Однако, к сожалению, эти соединения не позволяют получать ферроэлектрические композиции с широким температурным интервалом существования смектической С* фазы (-30 ~ 100 °С), с временем переориентации молекул менее 150 мкс под действием прикладываемого электрического поля, а также характеризуются недостаточно хорошей смешиваемостью с другими классами жидкокристаллических соединений.

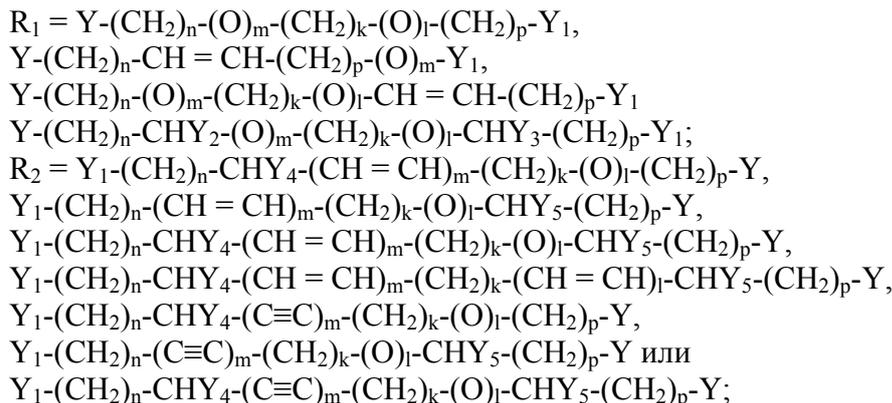
Жидкокристаллические электрооптические устройства отображения информации (индикаторы, дисплеи, экраны телевизоров и т.д.) широко известны. Такое устройство включает в себя две параллельные плоские пластины с активными и пассивными электрическими элементами, изолирующими и ориентирующими слоями на их поверхностях, обращенные друг к другу. Хотя бы одна из пластин выполнена из прозрачного материала (стекла или полимера). Пространство между пластинами заполнено жидкокристаллическим материалом. Описанные выше недостатки ограничивают применение указанного жидкокристаллического материала для создания электрооптического устройства отображения информации с широкой рабочей температурной областью (-30 ~ 100 °С), быстродействием смены изображения (время переориентации молекул 1 ~ 50 мкс).

Задачей данного изобретения является разработка оптически активных жидкокристаллических ароматических карбоциклических соединений и композиций на их основе, обладающих широкой рабочей температурной областью смектической С* фазы, стабильностью ориентации молекул ЖК-материала в рабочем устройстве, позволяющих использовать данные материалы для создания ЖК-панелей и телевизионных экранов, характеризующихся быстрой сменой кадров и высоким качеством изображения.

Поставленная задача решается тем, что новые оптически активные жидкокристаллические ароматические карбоциклические соединения имеют общую структурную формулу 1:



где



где Y означает H или C_iH_{2i+1};

Y₁ означает одинарную связь, O-, CO-O- или -O-CO;

Y₂, Y₃ означают H, F, Cl или C_jH_{2j+1};

Y₄, Y₅ означают H, F, Cl или C_hH_{2h+1};

n, p, k, j, i, h равны 0-7;

m, l равны 0 или 1;

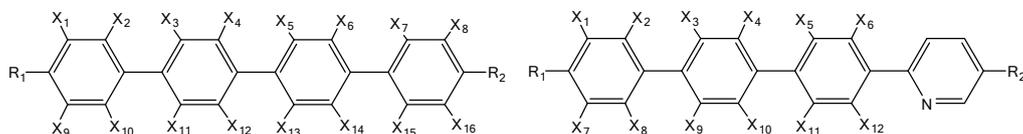
K означает одинарную связь, циклогексановое, циклогексеновое или бензольное кольцо;

A, A₁ равны 0 или 1;

K₁, K₂, K₃, K₄, K₅ означают одинарную связь, циклогексановое или бензольное кольцо;

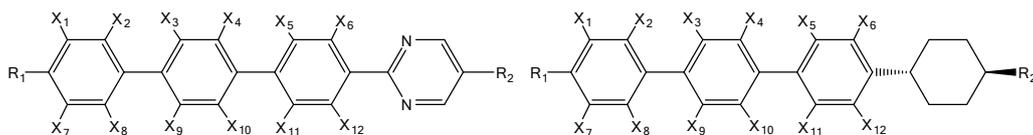
X₁₋₂₀ означают H, F, Cl или CH₃.

Из множества оптически активных жидкокристаллических ароматических карбо- и гетероциклических соединений, представленных общей структурной формулой 1, наиболее перспективны для практического применения соединения, изображенные формулами 1.1 - 1.7:



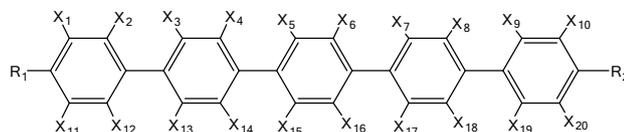
Формула 1.1

Формула 1.2

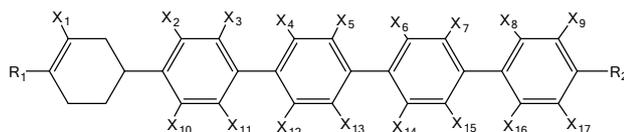


Формула 1.3

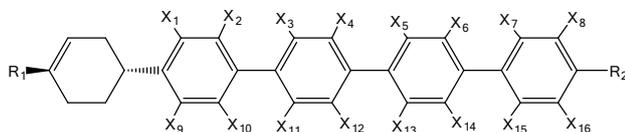
Формула 1.4



Формула 1.5



Формула 1.6



Формула 1.7

Указанные жидкокристаллические соединения были получены взаимодействием соответствующих замещенных фенолов или карбоновых кислот с оптически активными гидроксипроизводными в присутствии диэтилазодикарбоксилата и трифенилфосфина или дициклогексилкарбодиимида и каталитических количеств 4-диметиламинопиридина.

Поставленная задача решена путем применения оптически активных жидкокристаллических ароматических карбоциклических соединений, представленных общей структурной формулой 1 в качестве жидкокристаллического материала при изготовлении электрооптических устройств отображения информации.

Данные соединения являются эффективными компонентами жидкокристаллических композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации. Они позволяют получать сегнетоэлектрические ЖК-композиции, обладающие широкой рабочей температурной областью смектической С* фазы, низким рабочим напряжением (5-10 В), стабильностью ориентации молекул ЖК-материала в рабочем устройстве, позволяющей использовать данные материалы для создания ЖК-панелей и телевизионных экранов, характеризующихся быстрой сменой кадров и высоким качеством изображения.

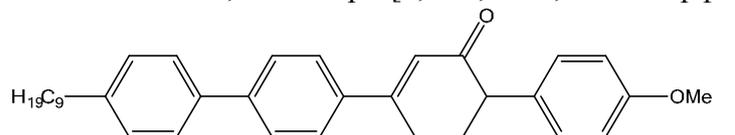
Недостатками большинства жидкокристаллических композиций являются узкий температурный интервал существования смектической С*, высокие значения рабочего напряжения электрического поля, прикладываемого к ЖК-ячейке с целью переориентации молекул ЖК [2, 3].

Улучшение данных параметров наблюдается у некоторых ферроэлектрических композиций [4, 5]. Однако, к сожалению, эти композиции не обладают широким температурным интервалом существования смектической С* фазы (-30 ~ 100 °С), временем переориентации молекул менее 150 мкс под действием прикладываемого электрического поля.

Поставленная задача решается тем, что жидкокристаллическая композиция согласно данному изобретению содержит как минимум два соединения, образующих смектическую С* фазу, одним из которых является соединение формулы 1.

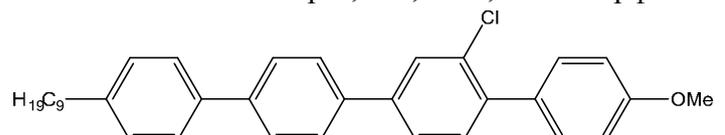
Данное изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Метокси-4'''-нонил-5',6'-дигидро-[1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил]-2'(1'Н)-он:



Смесь гидрохлорида 3-(диметиламино)-1-(4'-нонил-[1,1'-бифенил]-4-ил)пропан-1-она (0,047 моль), 4-метоксифенилацетона (0,051 моль), гидроокиси калия (0,15 моль) в 150 мл диоксана кипятили при перемешивании 5 ч, охлаждали и обрабатывали 10 % водным раствором серной кислоты. Органический слой экстрагировали этилацетатом, экстракт промывали водой, сушили безводным сульфатом магния. Продукт, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из изопропилового спирта и без дополнительной очистки использовали в последующих превращениях. Выход 77 %.

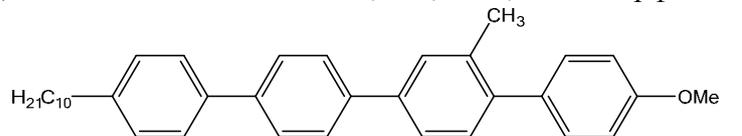
Пример 2. 4-Метокси-4'''-нонил-2'-хлор-1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил:



К перемешиваемому раствору 4-метокси-4'''-нонил-5',6'-дигидро-[1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил]-2'(1'Н)-она (0,035 моль) в 100 мл толуола добавляли 0,041 моль пятихлористого фосфора. Реакционную смесь кипятили при перемешивании 5 ч, охлаждали, обрабатывали водным раствором гидроокиси натрия, разбавляли водой (100 мл). Органический слой экстрагировали хлористым метиленом, экстракт промывали водой, сушили безвод-

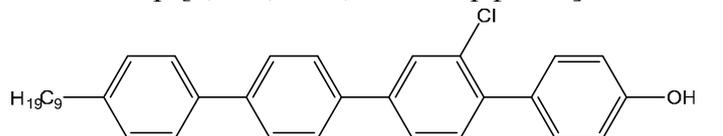
ным сульфатом магния, фильтровали через слой силикагеля. Продукт, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилацетата и без дополнительной очистки использовали в последующих превращениях. Выход 71 %.

Пример 3. 4'''-Децил-2'-метил-4-метокси-1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил:



Смесь (4'-децил-[1,1'-бифенил]-4-ил)борной кислоты (6,1 ммоль), 4-бром-3-метил-4'-метокси-1,1'-бифенила 4 (6,5 ммоль), тетраakis(трифенилфосфин)палладия(0) (0,2 ммоль), карбоната натрия (7 г) в диметоксиэтаноле (50 мл) и воде (50 мл) перемешивали 10 мин при комнатной температуре в атмосфере азота и затем 5 ч при кипячении. К охлажденной реакционной смеси добавляли 150 мл воды. Органический слой экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промывали водой, сушили безводным сульфатом магния. Продукт, полученный после отгонки растворителя, очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле [элюент: гексан-этилацетат (5:1)], кристаллизовали из изопропилового спирта и без дополнительной очистки использовали в последующих превращениях. Выход 69 %.

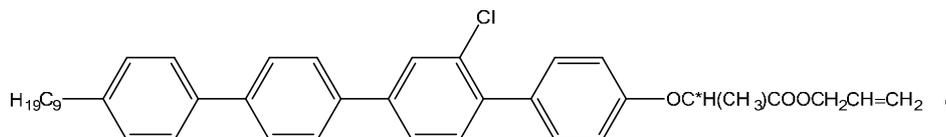
Пример 4. 4'''-Нонил-2'-хлор-[1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил]-4-ол:



4-Метокси-4'''-нонил-2'-хлор-1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил (3,9 ммоль) кипятили при перемешивании 12 ч в растворе 50 мл уксусной кислоты и 5 мл 59 % водного раствора йодистоводородной кислоты. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (150 мл). Органический слой экстрагировали хлористым метиленом, экстракт промывали водным раствором метабисульфита (пиросульфита) натрия, водой, сушили безводным сульфатом магния. Продукт, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из толуола. Выход 77 %.

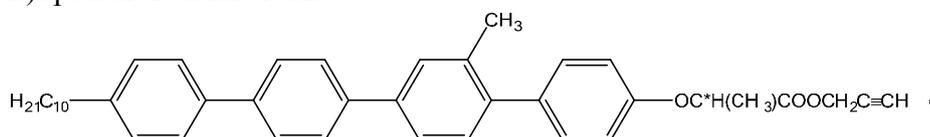
Другие гидроксипроизводные синтезировали, используя аналогичные условия dealкилирования.

Пример 5. Аллиловый эфир (R)-2-((4'''-нонил-2'-хлор-[1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил]-4-ил)окси)пропановой кислоты:



Диизопропилазодикарбоксилат (4,1 ммоль) добавляли в течение 15 мин к перемешиваемой смеси 4'''-нонил-2'-хлор-[1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил]-4-ола (3,5 ммоль), аллилового эфира (S)-молочной кислоты (3,9 ммоль), трифенилфосфина (4,1 ммоль) в 20 мл безводного тетрагидрофурана при температуре 5 °С. Реакционную смесь оставляли на ночь. Остаток, полученный после отгонки тетрагидрофурана, растворяли в диэтиловом эфире, фильтровали через слой силикагеля. Эфир удаляли, продукт очищали, используя колоночную хроматографию на силикагеле [элюент: гексан-этилацетат (40:1)], кристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 77 %.

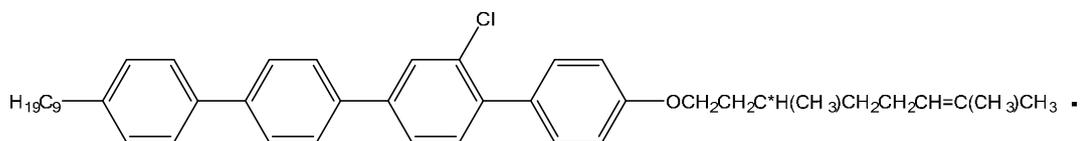
Пример 6. Пропаргильный эфир (R)-2-((4'''-децил-2'-метил-[1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил]-4-ил)окси)пропановой кислоты:



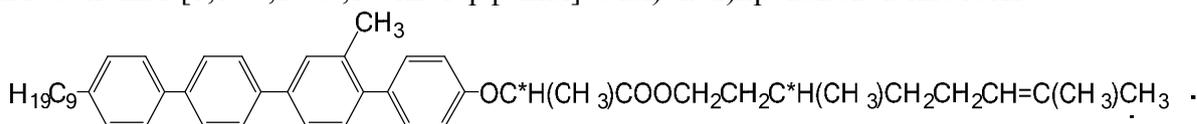
BY 23233 C1 2020.12.30

Это и представленные ниже соединения получали аналогично взаимодействием соответствующих ароматических гидроксипроизводных и оптически активных спиртов.

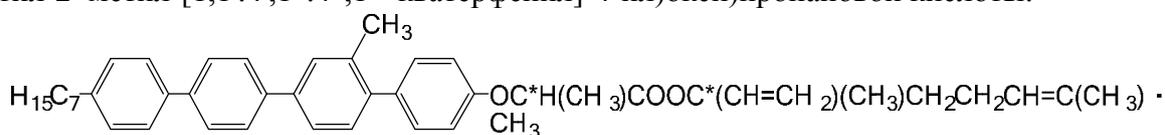
Пример 7. (S)-4-((3,7-Диметил-окт-6-ен-1-ил)окси)-4'''-нонил-2'-хлор-1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил:



Пример 8. (R)-3,7-Диметил-окт-6-ен-1-иловый (цитронелловый) эфир (R)-2-((2'-метил-4'''-нонил-[1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил]-4-ил)окси)пропановой кислоты:

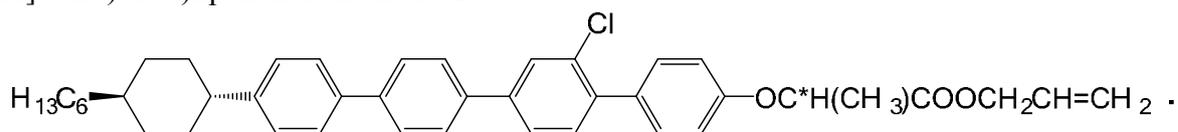


Пример 9. (S)-3,7-Диметил-окта-1,6-диен-3-иловый (линалоловый) эфир (R)-2-((4'''-гептил-2'-метил-[1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил]-4-ил)окси)пропановой кислоты:

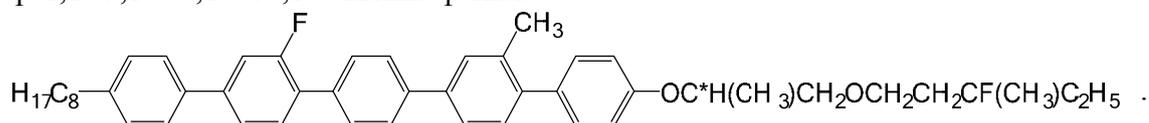


Пример 10.

Аллиловый эфир 2-((4'''-(транс-4-гексилциклогексил)-2'-хлор-[1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил]-4-ил)окси)пропановой кислоты:



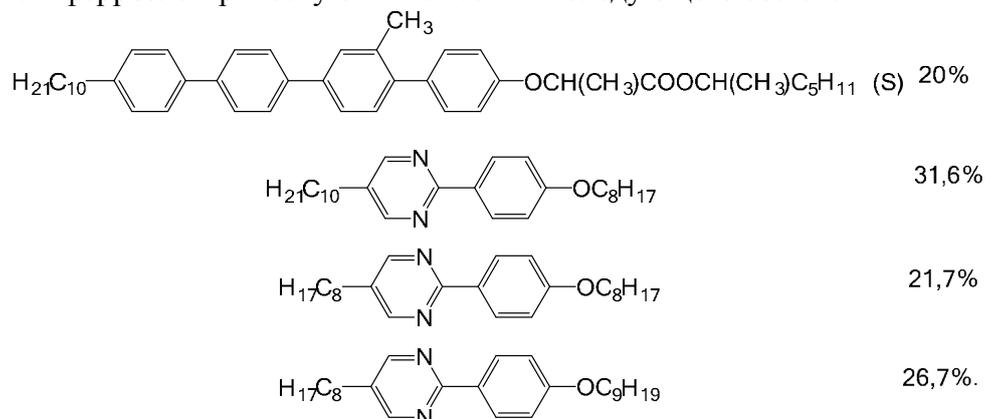
Пример 11. 2'-метил-4-((1-((3-метил-3-фторпентил)окси)пропан-2-ил)окси)-4'''-октил-2'''-фтор-1,1':4',1'':4'',1'''-квинкефенил:



Соединения 1.1-1.10 синтезировали, используя аналогичные превращения.

Пример 12 (сравнительный).

Готовили ферроэлектрическую ЖК-смесь А-1 следующего состава:

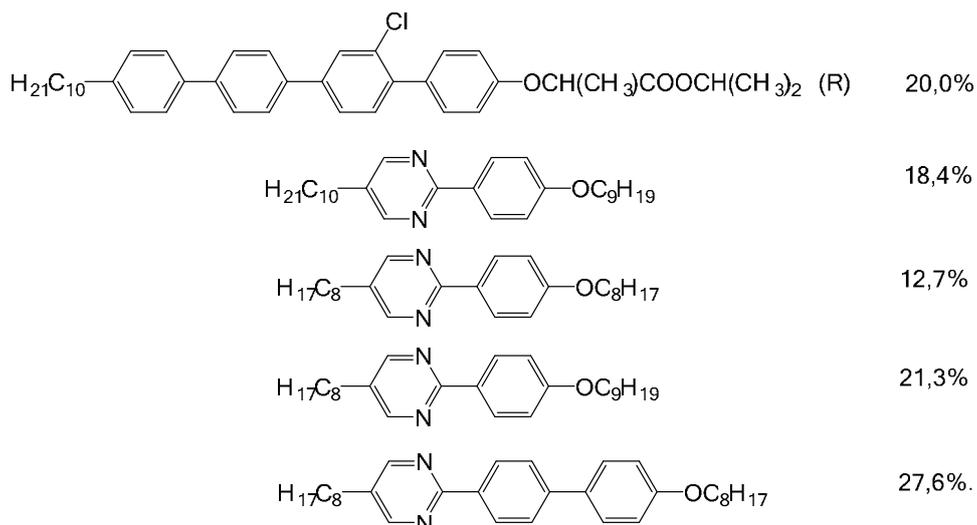


Температуры фазовых переходов: Кр -17,1 °С, SmC* 59,3 °С, SmA 71,5 °С.

Пример 13 (сравнительный).

Готовили ферроэлектрическую ЖК-смесь А-2 следующего состава:

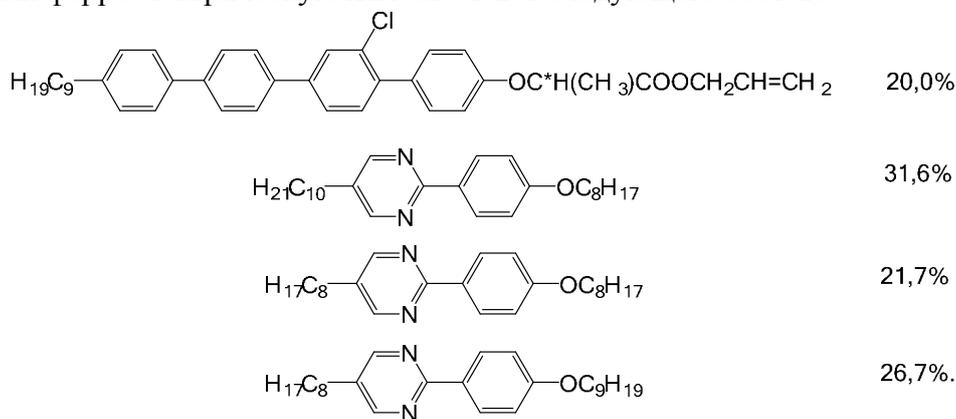
BY 23233 C1 2020.12.30



Температуры фазовых переходов: Cr -15,3 °C, SmC* 69,2 °C, SmA 90,1 °C I.

Пример 14.

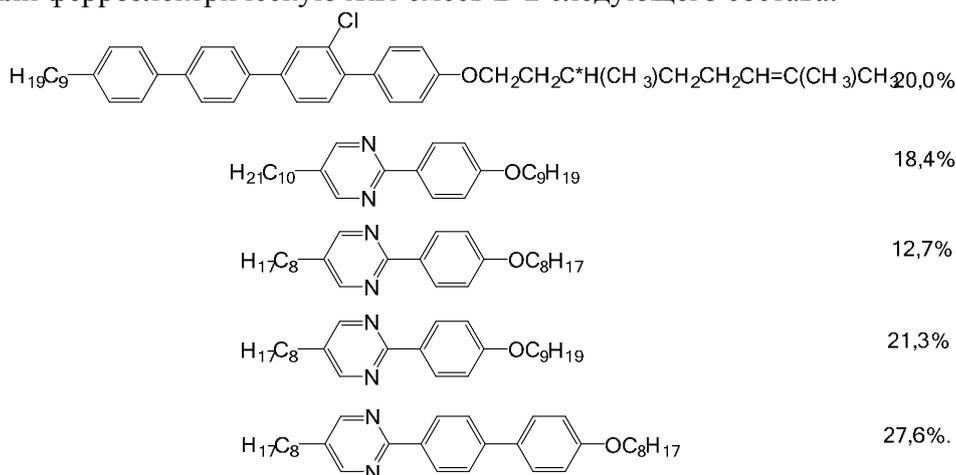
Готовили ферроэлектрическую ЖК-смесь В-1 следующего состава:



Температуры фазовых переходов: Cr -24,1 °C, SmC* 71,5 °C, SmA 79,7 °C I.

Пример 15.

Готовили ферроэлектрическую ЖК-смесь В-2 следующего состава:

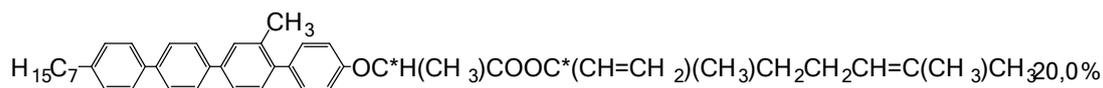


Температуры фазовых переходов: Cr -25,0 °C, SmC* 72,5 °C, SmA 81,1 °C I.

Пример 16.

Готовили ферроэлектрическую ЖК-смесь В-3 следующего состава:

BY 23233 C1 2020.12.30



Температуры фазовых переходов: Сг -27,7 °С, SmC* 76,1 °С, SmA 93,3 °С I.

Исследования электрооптических и динамических параметров ферроэлектрических ЖК-смесей, полученных на основе предлагаемых (В 1-3) и известных (А 1-3) соединений показали, что новые композиции (В 1-3) характеризуются более низким рабочим напряжением, меньшим временем переориентации молекул (быстродействием) под действием прикладываемого электрического поля, высоким контрастом изображения (350:1), более широкой температурной областью существования ферроэлектрической фазы С (таблица).

Физические параметры ферроэлектрических ЖК-смесей^а

Смесь	Темп. область SmC* (°С)	Спонт. поляриз. P _s (нК/см ²)	Угол накл.	Раб. напр. (В/мк)	Зазор (мк)	Время вкл. (мс)	Время выкл. (мс)	Contrast ratio
А-1	-17,1 ~ + 59,3	17,5	23,5	2	2,8	250	420	1:140
				6		77	167	
				10		51	73	
А-2	-15,3 ~ + 69,2	24,5	28,3	2	2,8	180	320	1:150
				6		53	102	
				10		22	48	
В-1	-24,1 ~ + 71,5	18,5	27,1	2	2,8	130	270	1:290
				6		37	81	
				10		13	30	
В-2	-25,0 ~ + 72,5	23,3	33,1	2	2,8	155	250	1:250
				6		37	75	
				10		20	35	
В-3	-27,7 ~ + 76,1	21,7	34,3	2	2,8	115	210	1:370
				6		55	55	
				10		11	15	

^аИзмерения проводили при комнатной температуре (22,5 °С).

Электрооптические исследования полученных соединений и композиций проводили в стеклянных ячейках с нанесенными электродами, удельное сопротивление которых составляло 20 Ом/см². В качестве изолирующих слоев использовали двуокись кремния (толщина 100-170 нм), а в качестве ориентирующего покрытия - нейлон-6 (толщина слоя 80-100 нм). Ячейки являются достоверной моделью электрооптического устройства отображения информации. При проведении исследований были отмечены широкий угол наблюдения (до 170°), малое время включения и выключения заявляемых смесей, что позволяет использовать их для создания устройств с быстрой сменой кадров.

Таким образом, предлагаемые жидкокристаллические соединения и композиции на их основе по сравнению с известными характеризуются низкой температурой образования смектической С* фазы, широким температурным интервалом ее существования, низким

BY 23233 C1 2020.12.30

значением рабочего напряжения (5-10 В), стабильностью ориентации молекул ЖК-материала в рабочем устройстве и могут с успехом использоваться для создания ЖК-панелей и телевизионных экранов, отличающихся быстрой сменой кадров и высоким качеством изображения.

Предлагаемые оптически активные жидкокристаллические ароматические карбоциклические соединения могут быть использованы и внедрены на предприятиях электронной промышленности, в частности на ПО "Интеграл".

Источники информации:

1. Lagerwall S.T., Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals. Wiley-VCH, Weinheim and New York, 1999.
2. Европейский патент EP 402 233, 1990.
3. Международная заявка WO 00/08521, 2000.
4. Патент США 2011/0233463 A1, 2011.