

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

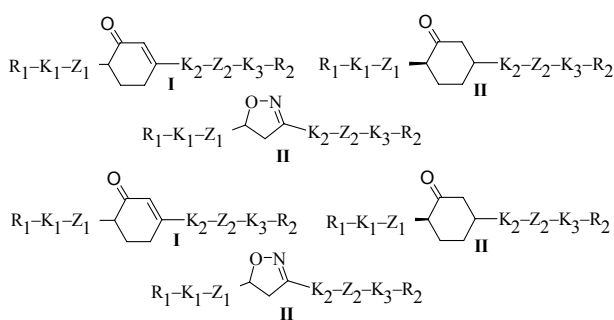
УДК 547.595.3

В. С. Безбородов, зав. кафедрой орган. химии;  
В. И. Лапаник, зав. лабораторией НИИ ПФП БГУ;  
Г. М. Сосновский, ст. науч. сотрудник НИИ ПФП БГУ

## ХИМИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

In this paper we summarize and show how the advanced smectic and nematic liquid crystalline derivatives of cyclohexane, cyclohexene, biphenyl and terphenyl can be synthesized by the transformations of the easily available 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones, 2,5-disubstituted cyclohexanones, 3,5-disubstituted 2-isoxazolines and other intermediates. The results presented demonstrate that different combinations alkyl, cyclic and bridge fragments, the lateral substitution incorporated into the molecular core of the liquid crystals can provide desirable variations in their mesomorphic, dielectric and optical properties for improved satisfaction of the requirements for using them as the components of materials for LC display application.

**Введение.** Ранее нами было показано, что 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны являются перспективными полупродуктами получения разнообразных жидкокристаллических (ЖК) соединений, которые в настоящее время широко используются при производстве электрооптических устройств отображения информации: индикаторов электронных наручных часов, калькуляторов, ЖК-панелей, мониторов и экранов [1–5]. В статье мы проводим анализ и показываем, как нематические и смектические производные циклогексана, циклогексена, фенилциклогексана, дифенила, терфенила и кватерфенила могут быть получены модификацией легкодоступных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов **I**, *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов **II**, 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов **III**, других полупродуктов (схема 1).



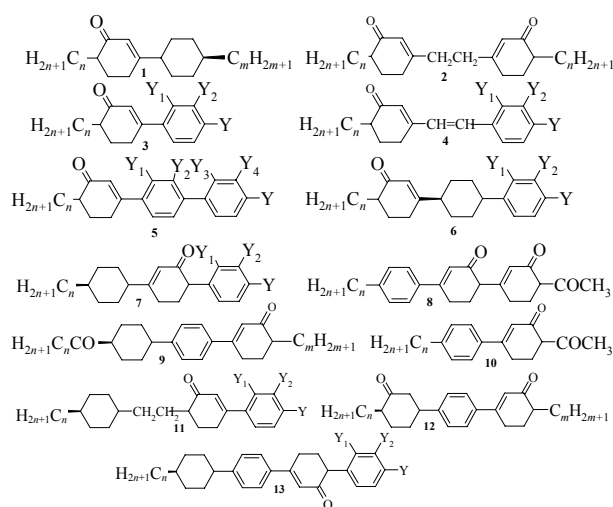
R<sub>1,2</sub> – алкилильный  
или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN, CF<sub>3</sub>,  
OCF<sub>3</sub> или хиральный фрагмент;  
K<sub>1,2,3</sub> – бензольное, циклогексановое  
или циклогексеное кольца;  
Z<sub>1,2</sub> – связь или CH=CH, C≡C,  
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> мостиковые фрагменты

Схема 1

Также рассматриваем закономерность изменения мезоморфных, физико-химических свойств

полученных соединений и ЖК-композиций в зависимости от их химического строения.

**Основная часть.** Детальное изучение и проведенный анализ реакционных условий получения циклогекс-2-енонов показали, что мезоморфные 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны **1–13** (схема 2) с различной комбинацией циклических, мостиковых, концевых и боковых заместителей могут быть получены с 60–80%-ным выходом конденсацией соответствующих солей Манниха или 2-хлор(бром)этиларил(алкил) кетон с 2-замещенными ацетоуксусными эфирами, 4-замещенными метилбензилкетонами или аналогичными кетонами и β-дикарбонильными соединениями в присутствии карбоната калия, гидроокиси калия и межфазного катализатора в кипящем диглиме или диоксане [1–5].



n, m = 1–10;

Y<sub>1,2,3,4</sub> = H, F, Cl, CN, CH<sub>3</sub>;

Y – алкилильный или алкоксильный фрагменты,  
F, Cl, CN, NCS, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, или OCF<sub>2</sub>Cl

Схема 2

Последующее каталитическое гидрирование циклогекс-2-енов **1–13** в присутствии 5- или 10%-ного палладия на угле и гидроокиси калия в изопропаноле либо смеси изопропанола и тетрагидрофурана приводит к соответствующим *транс*-2,5-дизамещенным циклогексанам **II** с выходом 70–80%. Следует отметить, что для восстановления циклогексенонов, содержащих дифторфенильный фрагмент, 5%-ный палладий на угле более предпочтителен, чем 10%-ный. В присутствии 10%-ного катализатора происходит частичное замещение атома фтора водородом.

Жидкокристаллические 3,5-дизамещенные 2-изоксазолины **III** (**14–17**) синтезировали взаимодействием соответствующих оксимов с 1-алкенами, замещенными стиrolами или другими ненасыщенными соединениями в присутствии N-хлорсукцинимиды и триэтиламина (схема 3) [6].

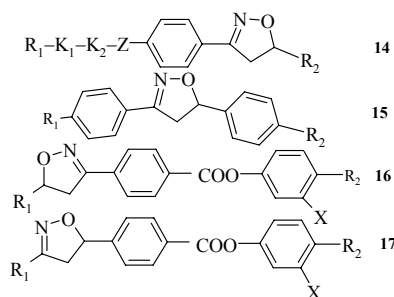


Схема 3

Дальнейшие исследования [7–10] показали, что 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны **I**, *транс*-2,5-дизамещенные циклогексаны **II**, 3,5-дизамещенные 2-изоксазолины **III** действительно являются перспективными полупродуктами синтеза различных ЖК-соединений. Было установлено, что модификация циклогексенонового, циклогексанового, изоксазолинового фрагментов различными реагентами позволяет с высоким выходом получать разнообразные хиральные и нехиральные мезоморфные производные дифенила, терфенила и кватерфенила, циклогексана, циклогексена, которые представлены на схемах 4–6.

ЖК-производные дифенила, терфенила и кватерфенила, полученные модификацией 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов **I**

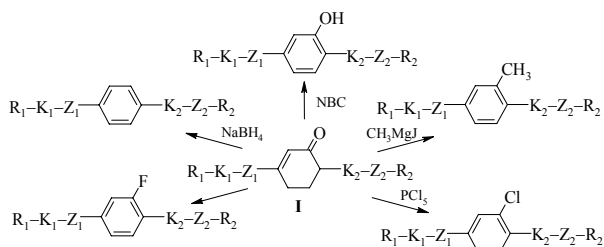


Схема 4

ЖК-производные циклогексана, циклогексена, полученные модификацией 2,5-дизамещенных циклогексанов **II**

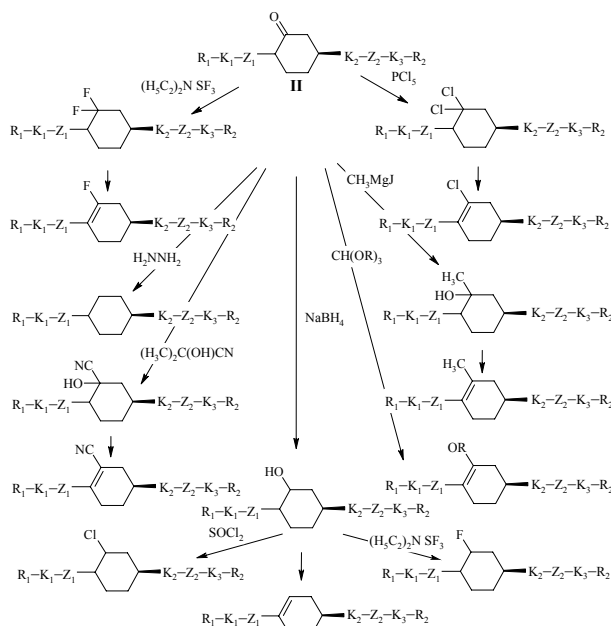
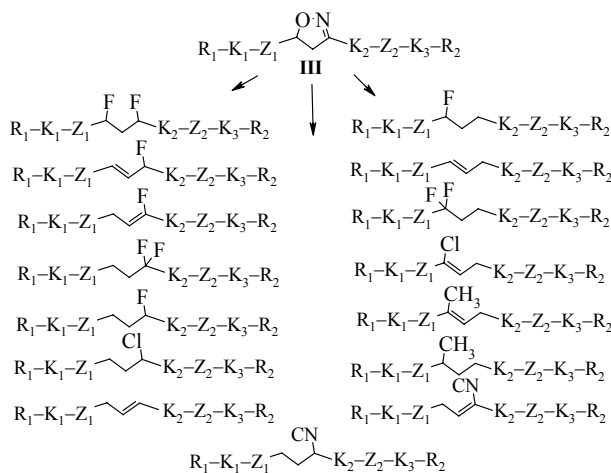


Схема 5

ЖК-соединения, полученные модификацией 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов **III**



$R_{1,2}$  – алкилильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN,  $CF_3$ ,  $OCF_3$  или хиральный фрагмент;  
 $K_{1,2,3}$  – бензольное, циклогексановое или циклогексеновое кольца;  
 $Z_{1,2}$  – связь или  $CH=CH$ ,  $C\equiv C$ ,  $CH_2CH_2$  мостиковые фрагменты

Схема 6

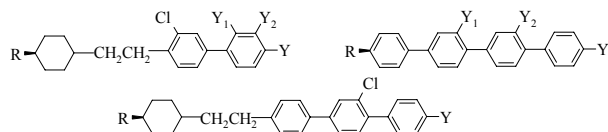
Следует отметить, что различная реакционная способность циклогексенонового, циклогексанового, изоксазолинового фрагментов позволяет селективно проводить модификацию указанных циклов и целенаправленно получать как известные, так и новые ЖК-соединения с требуемыми количествами и комбинациями бензольных, циклогексановых, циклогексено-

вых, гетероциклических колец, наличием и положением атомов галогенов, полярных групп в центральной и концевой частях молекул. Из множества ЖК-соединений, которые были получены, используя указанные полупродукты и методы их модификации, несомненный практический интерес представляют:

– 1,4-дизамещенные циклогексены, фторциклогексены (табл. 1, 2), образующие нематическую фазу в температурном интервале 0–188°C [5, 10].

Исследования электрооптических и динамических параметров ЖК-смесей, содержащих данные соединения, показали несомненную перспективность их использования для производства 240-градусных супертвистовых, мультиплексных и активно-матричных дисплеев. ЖК-материалы характеризуются широким температурным интервалом существования нематической фазы (от –40 до +100°C), низкими значениями порогового напряжения и напряжения насыщения, малыми временами включения и выключения, крутой вольтконтрастной кривой ( $P_{10-90} = 0,03-0,022$ );

– хлорзамещенные дифенилы, терфенилы и кватерфенилы (схема 7), которые с высоким выходом (70–80%) были получены из соответствующих 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енов I [8].



$R = C_nH_{2n+1}$ ;  $Y_{1,2} = H, F, Cl, CH_3$ ;

$Y$  – алкилильный

или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN

Схема 7

Эти соединения характеризуются низкой температурой плавления, широким температурным интервалом существования смектической или нематической фаз, оптической анизотропией, возрастающей от  $\Delta n \sim 0,1$  (производные 1-циклогексил 2-дифенилэтана) до  $\Delta n \sim 0,45-0,55$  (производные кватерфенила);

Таблица 1

Температуры переходов 1,4-дизамещенных циклогек-1-енов

N	R	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	K <sup>a</sup>	X	Температуры переходов, °C			
						Кр	См	Н	И
a	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	–	F	• 27	–	• 78	•
b	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	F	–	F	• <0	–	• 59	•
c	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	F	H	–	OCH <sub>3</sub>	• <0	–	• 90	•
d	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H	–	F	• 25	–	• 72	•
e	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	C	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	• <0	• 197	• 215	•

*Примечание.* Кр – кристаллическая фаза; См – смектическая фаза; Н – нематическая фаза; И – изотропная фаза; • указывает на наличие фазового перехода; «–» – на его отсутствие.

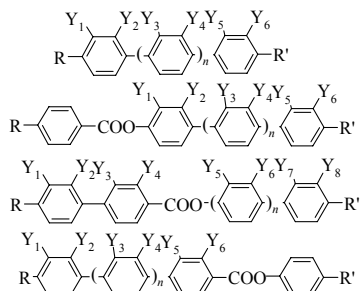
Таблица 2

Температуры переходов 1-фтор-2,5-дизамещенных циклогек-1-енов

N	R	K <sup>a</sup>	Y	Температуры переходов, °C			
				Кр	См	Н	И
a	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C	F	• 33	–	• 122	•
b	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C	OCH <sub>3</sub>	• 56	–	• 188	•
c	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	C	F	• 34	–	• 129	•
d	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	B	F	• 31	–	• 38	•
e	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	C	OCH <sub>3</sub>	• 54	–	• 188	•
f	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	B	OCH <sub>3</sub>	• 53	–	• 101	•
g	OCH <sub>3</sub>	B	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	• 57	–	• 95	•

*Примечание.* Кр – кристаллическая фаза; См – смектическая фаза; Н – нематическая фаза; И – изотропная фаза; • указывает на наличие фазового перехода; «–» – на его отсутствие.

– оптически активные ЖК-производные дифенила и терфенила (схема 8) (табл. 3), образующие смектическую фазу С\* в широком температурном интервале (10–120°C) [9].



R, R' – хиральный или нехиральный алкильный или алкоксильный фрагменты;

Y<sub>1-6</sub> = H, F, Cl, CH<sub>3</sub>;

n = 0 или 1

Схема 8

Сегнетоэлектрические смеси, полученные на основе этих соединений, характеризуются низким рабочим напряжением, малыми временами включения и выключения, высоким контрастом изображения (1:700), хорошей упорядоченностью и ориентацией молекул в ЖК-ячейках, которые устойчивы к термическому и механическому воздействиям. Стабильность ориентации является несомненным отличительным достоинством указанных материалов и позволяет использовать их для создания нового поколения электрооптических устройств на жидких кристаллах.

**Экспериментальная часть.** Чистоту и структуру исследованных ЖК-соединений подтверждали данными элементного анализа, хромато-масс-спектрометрией (хромато-масс-спектрометр «HP 5972 MS»). Спектры <sup>1</sup>H растворов веществ в CDCl<sub>3</sub> записывали на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Температуры фазовых переходов определяли с помощью нагревательного столика, соединенного с поляризационным микроскопом.

**3-(4-Пентилоксифенил)-6-пропил-2-циклогексенон.** Смесь 30 г (0,1 моль) гидрохлорида β-N-диметиламино-4-пентилоксипропио-

фенона, 19 г (0,11 моль) 2-пропилацетоуксусного эфира, 18,5 г (0,33 моль) едкого калия в 100 мл диоксана или диметилового эфира диэтиленгликоля кипятили в течение 4 ч, охлаждали, подкисляли разбавленным раствором соляной кислоты. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 15,8 г (0,06 моль), 60%. Температурный интервал существования смектической фазы А 55–96°C. Аналогичным образом были получены и другие циклогексеноны I.

**транс-3-(4-Этоксифенил)-6-пентилциклогексанон.** 28,6 г (0,1 моль) 3-(4-этоксифенил)-6-пентил-2-циклогексенона растворяли в 200 мл этанола, содержащего 2 г едкого калия, и затем гидрировали в присутствии 1 г 10%-ного палладия на угле до прекращения поглощения водорода. Отделяли катализатор и отгоняли растворитель. Остаток растворяли в диэтиловом эфире, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Кристаллы, полученные после отгонки растворителя, перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 12,4 г, 48%, *t*<sub>пл</sub> = 44°C. Найдено, %: С – 79,38; Н – 9,99. C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С – 79,17; Н – 9,72.

Аналогичным образом были получены и другие циклогексаноны II.

**5-(4-Ацетоксифенил)-3-пентил-4,5-дигидроизоксазол.** К раствору 6,1 г гексанальоксида в 50 мл хлороформа и 15 мл диметилформамида добавляли 2 капли пиридина и затем порциями в течение 1 ч вносили 7,8 г N-хлорсукцинимид при температуре 15°C. Реакционную смесь перемешивали на протяжении 1 ч, затем охлаждали до 0°C, добавляли 17 г 4-ацетоксистирила. К полученному раствору в течение 2,5 ч при 0°C по каплям приливали раствор 8,1 мл триэтиламина в 50 мл хлороформа и перемешивали дополнительно 10 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь промывали разбавленной соляной кислотой (1 : 5), сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Выход 10,3 г, 70,7%, *t*<sub>кип</sub> = 202–204°C/1 мм рт. ст.

Аналогичным образом были получены и другие замещенные 2-изоксазолины III.

Таблица 3

Температуры переходов ферроэлектрических ЖК-соединений

N	R	X	n	R'	Температуры переходов, °C			
					Kp	См С	СмА	И
a	H <sub>17</sub> C <sub>8</sub>	Cl	0	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	• 24	• 44	• 89	•
b	H <sub>21</sub> C <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	1	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> R(-)	• <10	• 123,5	• 151,7	•
c	H <sub>21</sub> C <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub>	1	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	• 148	–	• 197,4	•

*Примечание.* Кр – кристаллическая фаза; См – смектическая фаза; Н – нематическая фаза; И – изотропная фаза; • указывает на наличие фазового перехода; «–» – на его отсутствие.

**Заклучение.** Таким образом, предлагаемые схемы синтеза ЖК-соединений, по сравнению с известными, отличаются доступностью и простотой получения исходных реагентов, полупродуктов синтеза мезоморфных соединений – 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов **I**, *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов **II**, 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов **III**, разнообразием вариантов их превращения до соответствующих оптически активных и нехиральных соединений, различающихся наличием и сочетанием бензольных, циклогексановых, циклогексеновых, гетероциклических колец, наличием и положением функциональных групп, других заместителей в алкильных и циклических фрагментах молекул и т. д. Данные вещества образуют мезофазы при низкой температуре, в широких температурных интервалах и перспективны для использования в ЖК-композициях.

### Литература

1. Bezborodov, V. S. Present and future of the liquid crystals chemistry / V. S. Bezborodov, R. Dabrowski // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1997. – Vol. 299. – P. 1–8.
2. Synthesis and mesomorphic properties of some cyclohex-2-en-1-one derivatives / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liquid Crystals.* – 1998. – Vol. 24. – P. 647–655.
3. Bezborodov, V. S. Lateral substitution in nematic systems / V. S. Bezborodov, V. F. Petrov // *Liquid Crystals.* – 1997. – Vol. 23. – P. 771–778.
4. Bezborodov, V. S. Liquid crystalline 1,4-disubstituted cyclohexenylene derivatives / V. S. Bezborodov, V. F. Petrov // *Liquid Crystals.* – 1999. – Vol. 26. – P. 271–280.
5. 3-Aryl- or 3-(*транс*-4-alkylcyclohexyl)-6-arylcyclohex-2-enones: synthesis, transformations and mesomorphic properties / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liquid Crystals.* – 2001. – Vol. 28. – P. 1755–1760.
6. New liquid crystalline 3-methyl-6-(4-substituted phenyl)-4,5-dihydrobenzo[d]isoxazoles and 3,5-disubstituted 4,5-dihydroisoxazoles: Synthesis and mesomorphic properties / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liquid Crystals.* – 2003. – Vol. 30. – P. 579–583.
7. The synthesis and properties of some mesomorphic cyclohexene derivatives / V. S. Bezborodov [et al.] // *Liquid Crystals.* – 1997. – Vol. 23. – P. 69–75.
8. Low viscosity, high birefringence liquid crystalline compounds and mixtures / R. Dabrowski [et al.] // *Opto-Electronics.* – 2007. – Vol. 15. – P. 47–51.
9. From 3,6-disubstituted-cyclohex-2-enones to advanced FLC compounds / V. S. Bezborodov [et al.] // *Ferroelectrics.* – 2006. – Vol. 343. – P. 49–58.
10. Bezborodov, V. S. Liquid crystalline cyclohexene and cyclohexane derivatives and the compositions based upon them / V. S. Bezborodov, V. Lapanik, G. Sasnouski // *Arcivoc.* – 2008. – Vol. 9. – P. 52–61.