

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 21131

(13) С1

(46) 2017.06.30

(51) МПК

C 09K 19/06 (2006.01)

C 07C 13/20 (2006.01)

(54) **ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТРАНС-3,6-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ
ЦИКЛОГЕКС-1-ЕНЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

(21) Номер заявки: а 20130934

(22) 2013.08.01

(43) 2015.04.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Безбородов Владимир Сте-
панович; Лапаник Валерий Ивано-
вич; Михалёнок Сергей Георгиевич;
Литвинов Дмитрий Анатольевич;
Островерхов Владислав Владими-
рович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образо-
вания "Белорусский государственный
технологический университет" (ВУ)

(56) US 2001/0051233 A1.

US 2010/0237285 A1.

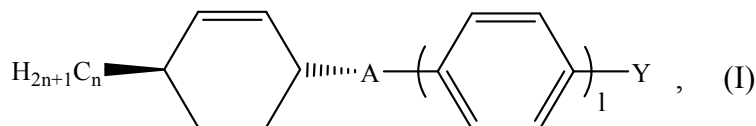
БЕЗБОРОДОВ В.С. и др. Труды БГТУ.
Серия IV. Химия, технология органи-
ческих веществ и биотехнология. -
2009. - Вып. XVII. - С. 3-7.

SU 1361167 A1, 1987.

SU 1376949 A3, 1988.

(57)

1. Жидкокристаллические транс-3,6-дизамещенные циклогекс-1-ены общей формулы I:



где А - CH₂CH₂ или транс-1,4-дизамещенный циклогексил,

Y - H, F, C₂H₅, C₃H₇ или C₂H₅O,

n = 3-7,

l = 0 или 1.

2. Способ получения жидкокристаллических соединений формулы I по п. 1, при кото-
ром осуществляют взаимодействие соответствующих 3,6-дизамещенных циклогекс-2-е-
нонов или соответствующих транс-2,5-дизамещенных циклогексанонов с тозилгидразином
при их мольном соотношении 1:1,2 с последующим разложением полученного продукта
под действием бутиллития при температуре от -65 до -78 °С при мольном соотношении
реагентов 1:(1,1-1,5) или борогидрида натрия в уксусной кислоте при температуре 70 °С
при мольном соотношении реагентов 1:(1,0-1,3).

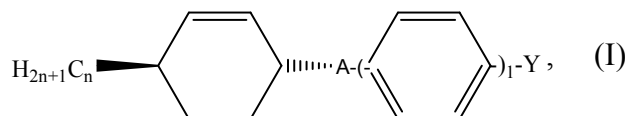
Изобретение относится к области органической химии и представляет собой новые
жидкокристаллические производные транс-1,4-дизамещенных циклогекс-2-енов, способ
их получения и композицию на их основе. Данные соединения образуют нематическую
фазу при низкой температуре и широком температурном интервале, характеризуются ма-
лой ее вязкостью, могут быть использованы при создании разнообразных электрооптиче-
ских устройств отображения информации: ЖК индикаторов, экранов, панелей и т.д.

Известны 1,4-дизамещенные циклогекс-1-ены и 1,4-дизамещенные циклогекс-3-ены [1, 2], которые находят применение в качестве компонентов ЖК-смесей для указанных устройств. Однако многостадийный и трудоемкий их синтез, отсутствие жидкокристаллических свойств или узкий температурный интервал существования нематической фазы, относительно высокая температура образования и недостаточно малая вязкость нематической фазы, особенно при низких температурах, ограничивают использование этих соединений в электрооптических устройствах отображения информации.

Известны также ариловые эфиры транс-4-алкилциклогекс-2-енкарбоновых кислот [3]. Недостатками данных жидкокристаллических соединений являются: большая вязкость нематической фазы эфиров, высокие значения рабочего напряжения электрического поля, обеспечивающего переориентацию молекул ЖК-материала. В литературе в настоящее время нет сведений о соединениях, предлагаемых к изобретению.

Задачей данного изобретения является разработка новых жидкокристаллических дизамещенных циклогексенов, характеризующихся низкой температурой образования, широким температурным интервалом существования нематической фазы, низкими значениями рабочего напряжения электрического поля, обеспечивающего переориентацию молекул ЖК-материала, а также простотой синтеза.

Поставленная задача решается с помощью жидкокристаллических транс-3,6-дизамещенных циклогекс-1-енов формулы I:



где $n = 3-7$;

A = CH₂CH₂, транс-1,4-дизамещенный циклогексан;

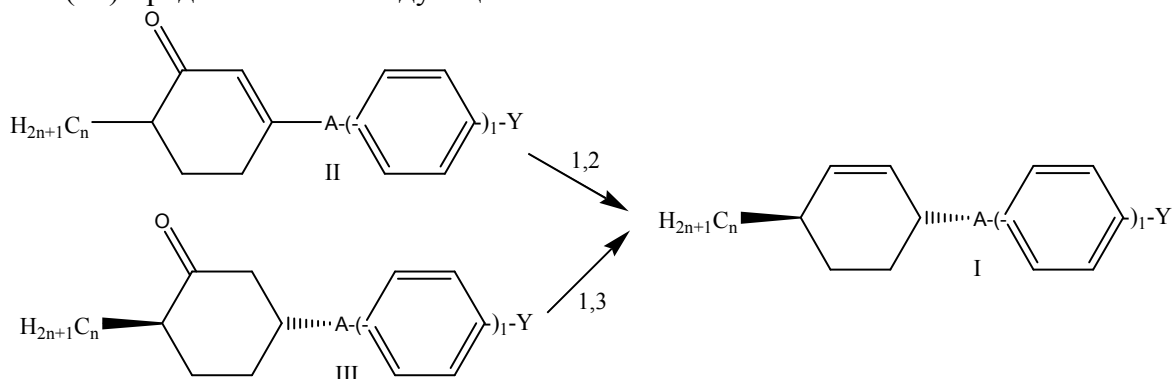
l = 0,1;

Y = H, F, C₂H₅, C₃H₇, C₂H₅O.

Известен способ получения полупродуктов синтеза жидких кристаллов - транс-4-алкилциклогекс-2-енкарбоновых кислот-восстановлением 4-алкилбензойных кислот [4]. Однако проведение восстановления ароматических кислот натрием или литием в жидком аммиаке ограничивает применение данного метода для получения целевых продуктов.

Способ получения соединений I, включает стадию восстановления исходных веществ и отличается тем, что предлагаемые продукты восстановления I получают взаимодействием 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (II) или транс-2,5-дизамещенных циклогексанонов (III) с тозилгидразином при мольном соотношении реагентов 1:1,2 и затем разложением полученных гидразонов под действием бутиллития при температуре от -65 до -78 °C при мольном соотношении реагентов 1:(1,1-1,5) или борогидрида натрия в уксусной кислоте при температуре 70 °C и при мольном соотношении реагентов 1(1,0-1,3).

Синтез жидкокристаллических транс-3,6-дизамещенных циклогекс-1-енов (I) из 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (II) или транс-2,5-дизамещенных циклогексанонов (III) представлен на следующей схеме:



1. 4-CH₃C₆H₄SO₂NHNH₂, изопропанол. 2. NaBH₄, CH₃COOH. 3. BuLi, эфир.

Пример 1.

Тозилгидразон 3-(транс-4-пропилциклогексил)-6-пропилциклогекс-2-енона.

Реакционную смесь, состоящую из 3,4 г (0,02 моль) тозилгидразина, 5,0 г (0,019 моль) 3-(транс-4-пропилциклогексил)-6-пропилциклогекс-2-енона в 50 мл изопропилового спирта, кипятили в течение 9 ч, охлаждали. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, сушили на воздухе и без дополнительной очистки использовали в дальнейших превращениях. Выход 5,7 г (0,0136 моль) 68 %.

Пример 2.

Транс-3-пропил-6-(транс-4-пропилциклогексил)циклогекс-1-ен (II, $n = 3$, A = транс-1,4-дизамещенный циклогексан, $l = 0$, Y = C₃H₇).

К суспензии 4,2 г (0,01 моль) тозилгидразона 3-(транс-4-пропилциклогексил)-6-пропилциклогекс-2-енона в 50 мл ледяной уксусной кислоты добавляли в течение 30 мин 0,5 г (0,01 моль) борогидрида натрия, затем реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре и 1,5 ч при температуре 70 °С. Реакционную смесь охлаждали, разлагали разбавленным раствором соляной кислоты. Выделившийся продукт экстрагировали гексаном, промывали водой, сушили безводным сульфатом магния. Остаток, полученный после отгонки растворителя, очищали хроматографически на колонке с силикагелем (элюент - гексан: этилацетат - 30:1), кристаллизовали из изопропилового спирта. Температуры фазовых переходов: кристалл 10 °С нематическая фаза 34,5 °С изотропная фаза. Выход 1,3 г (0,0052 моль), 52 %. Масс-спектр (EI) m/z 248. ¹H ЯМР (δ , CDCl₃) 5,23-5,47 (2H, CH = CH), 2,25 (м, 1H, C₆H₈), 1,75 (м, 1H, C₆H₈), 0,83, 0,87 (тт, 6H, 2CH₃).

Пример 3.

Тозилгидразон транс-2-пропил-5-(транс-4-фенилциклогексил)циклогексанона.

Реакционную смесь, состоящую из 2,6 г (0,015 моль) тозилгидразина, 4,2 г (0,014 моль) транс-2-пропил-5-(транс-4-фенилциклогексил)циклогексанона в 50 мл изопропилового спирта, кипятили в течение 7 ч, охлаждали. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, сушили на воздухе и без дополнительной очистки использовали в дальнейших превращениях. Выход 4,5 г (0,01 моль) 71 %.

Пример 4.

Транс-3-пропил-6-(транс-4-фенилциклогексил)циклогекс-1-ен (II, $n = 3$, A = транс-1,4-дизамещенный циклогексан, $l = 1$, Y = H)

К раствору 4,5 г (0,01 моль) тозилгидразона транс-2-пропил-5-(транс-4-фенилциклогексил)циклогексанона в 100 мл абсолютного эфира охлажденного до -70 °С добавляли при перемешивании 10 мл 1,3 М раствора бутиллития в гексане. Реакционную смесь перемешивали 2,5 ч при температуре -70 °С и 3,5 ч при комнатной температуре, разлагали разбавленным раствором соляной кислоты. Выделившийся продукт экстрагировали гексаном, промывали водой, сушили безводным сульфатом магния. Остаток, полученный после отгонки растворителя, очищали хроматографически на колонке с силикагелем (элюент - гексан : этилацетат - 30:1), кристаллизовали из изопропилового спирта. Т.пл. 46,9 °С (образование монотропной нематической фазы при 34,2 °С). Выход 2,1 г (0,0074 моль), 74 %. Масс-спектр (EI) m/z 282. ¹H ЯМР (δ , CDCl₃) 7,33-7,15 (5H, Ph), 5,25-5,49 (2H, CH = CH), 2,33 (м, 1H, C₆H₁₀), 0,84 (т, 3H, CH₃).

Аналогичным образом были получены и другие транс-1,4-дизамещенные циклогекс-2-ены (III).

Структура полученных соединений подтверждена спектральными методами анализа (¹H ЯМР, масс-спектрометрией).

Данные соединения являются эффективными компонентами жидкокристаллических композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации. Они позволяют получать ЖК-смеси с низкой температурой образования нематической фазы, широким температурным интервалом ее существования, низким пороговым напряжением, малым временем включения или выключения.

BY 21131 C1 2017.06.30

Электрооптические исследования жидкокристаллических композиций, содержащих известные (пример 5) и предлагаемые соединения (пример 6), проводили в стеклянных ячейках с нанесенными электродами, удельное сопротивление которых составляло 100 Ом/см^2 . В качестве изолирующих слоев использовали двуокись кремния, а в качестве ориетирующего покрытия - полиимид. Толщина ячеек составляла 6 мкм.

Пример 5.

Была приготовлена смесь следующего состава:

4-пентил-4-цианодифенил - 30 %,

4-октил-4-цианодифенил - 12 %,

4-пропокси-4-цианодифенил - 6 %,

4-этоксифениловый эфир транс-4-бутилциклогексанкарбоновой кислоты - 24 %,

4-(4-цианодифениловый) эфир транс-4-бутилциклогексанкарбоновой кислоты - 8 %,

4-бутоксифениловый эфир транс-4-пропилциклогекс-2-енкарбоновой [3] - 20 %.

Полученная композиция имеет следующие параметры:

температура перехода из нематической фазы в изотропную жидкость - $66 \text{ }^\circ\text{C}$;

пороговое напряжение ($V_{10}/20 \text{ }^\circ\text{C}$) = 1,51 В;

напряжение насыщения ($V_{90}/20 \text{ }^\circ\text{C}$) = 2,05 В;

время включения ($\tau_{\text{он}}$ при 5 В) = 13 мс.

Пример 6.

Была приготовлена смесь следующего состава:

4-пентил-4-цианодифенил - 30 %,

4-октил-4-цианодифенил - 12 %,

4-пропокси-4-цианодифенил - 6 %,

4-этоксифениловый эфир транс-4-бутилциклогексанкарбоновой кислоты - 24 %,

4-(4-цианодифениловый) эфир транс-4-бутилциклогексанкарбоновой кислоты - 8 %,

транс-3-пропил-6-(транс-4-пропилциклогексил)циклогекс-1-ен (II) - 20 %.

Полученная композиция имеет следующие параметры:

температура перехода из нематической фазы в изотропную жидкость - $71 \text{ }^\circ\text{C}$;

пороговое напряжение ($V_{10}/20 \text{ }^\circ\text{C}$) = 1,35 В;

напряжение насыщения ($V_{90}/20 \text{ }^\circ\text{C}$) = 1,83 В;

время включения ($\tau_{\text{он}}$ при 5 В) = 9 мс.

Таким образом, предлагаемые жидкокристаллические транс-3,6-дизамещенные циклогекс-1-ены и композиции на их основе по сравнению с известными характеризуются более низкой температурой образования нематической фазы, более широким температурным интервалом их существования, меньшими значениями порогового напряжения, малым временем включения и выключения и могут с успехом использоваться для создания ЖК-панелей и телевизионных экранов, отличающихся быстрой сменой кадров и высоким качеством изображения.

Предлагаемые жидкокристаллические транс-3,6-дизамещенные циклогекс-1-ены могут быть использованы и внедрены на предприятиях электронной промышленности, в частности на ПО "Интеграл".

Источники информации:

1. Патент US 2010/0237285 A1.
2. Bezborodov V.S., Petrov V.F. Liquid crystalline 1,4-disubstituted cyclohexenylene derivatives. Liquid Crystals. - V. 26, 1999. - P. 271-280.
3. А.с. СССР 1409623, МПК С 07С 69/74, 1988.
4. А.с. СССР 1110128, МПК С 07С 61/22, 1984.