

УДК 547.595.3

В. С. Безбородов¹, В. И. Лапаник², С. Г. Михалёнок¹

**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ**

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006 Минск, Белоруссия. E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

²Институт прикладных физических проблем, Белорусский государственный университет
ул. Курчатова, 7, 220108 Минск, Белоруссия

Статья является продолжением систематических исследований, посвященных синтезу жидкокристаллических соединений с положительной диэлектрической анизотропией. Показано, что полярные производные 1,3,2-диоксаборинана обладают целым рядом преимуществ по сравнению с другими полярными соединениями и позволяют получать разнообразные ЖК-композиции с низким пороговым напряжением, малыми временами включения и выключения, широким температурным интервалом существования нематической фазы.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, анизотропные соединения, свойства жидкокристаллических соединений.

V. S. Bezborodov¹, V. I. Lapanik², S. G. Mikhalyonok¹

LIQUID CRYSTALLINE COMPOUNDS WITH POSITIVE DIELECTRIC ANISOTROPY

¹Belarusian State Technological University,
Sverdlova Str., 13a, 220006 Minsk, Belarus. E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

²Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University,
Kurchatova Str., 7, 220108 Minsk, Belarus

In this paper we present the results of the investigations of liquid crystalline (LC) compounds with positive dielectric anisotropy. The analysis of the properties of polar mesomorphic compounds and the electrooptical and dynamic parameters of the LC compositions based upon them has shown that the polar liquid crystalline 1,3,2-dioxaborinane derivatives have several advantages in comparison with other analogous polar compounds. They are characterized by a low temperature formation and a wide temperature range of the nematic phase and allow to prepare liquid crystalline compositions with lower threshold voltage and faster switching times.

Key words: liquid crystals; anisotropic compounds, properties of liquid crystalline compounds.

Введение

Мезоморфные соединения с положительной или отрицательной диэлектрической анизотропией являются неотъемлемой частью жидкокристаллических композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации. Подобные соединения обеспечивают не только реакцию молекул смеси на воздействие электрического поля, но и позволяют в зависимости от их полярности и концентрации получать жидкокристаллические композиции с параметрами, оптимальными для устройств различного назначения [1–4]. Из всего многообразия полярных групп [5] в качестве структурного элемента мезоморфных соединений с высоким значением положительной диэлектрической анизотропии наиболее широко применяется цианогруппа. По сравнению с соединениями, содержащими другие полярные группы, мезоморфные производные бензонитрила характеризуются более высоким значением положительной диэлектрической анизотропии и более широким температурным интервалом существования мезофаз. Следует добавить, что широкое практическое применение этих соединений обусловлено также и относительной простотой их синтеза, в отличие от мезоморфных изотиоцианатов, производных фтор-, трифторметокси- и трифторметилбензола.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции и за индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck), элюент: эфир–этилацетат. Чистоту и структуру исследованных жидкокристаллических соединений подтверждали данными элементного анализа, хромато-масс спектрометрией (хромато-масс спектрометр – HP 5972 MSD). ИК-спектры полученных соединений в растворе CCl₄ записывали на спектрофотометре «Spercord IR-75». Спектры ЯМР ¹H растворов веществ в CDCl₃ записывали на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисульфоксан.

Температуру фазовых переходов определяли с помощью нагревательного столика, соединенного с поляризационным микроскопом, теплоту фазовых переходов измеряли на дифференциальных сканирующих калориметрах

«Perkin-Elmer DSC-2» и «Setaram DSC-92». Измерения электрооптических параметров смесей проводили на автоматизированной установке при температуре 20 °С в твистовых ячейках с соответствующей толщиной зазора для каждой смеси. На ЖК-ячейку подавали симметричный сигнал прямоугольной формы, уровень которого устанавливался в пределах 0–10 В и с частотой 1 кГц. Пропускание ячейки измеряли с помощью микроденситометра МД-100.

4-Цианофениловый эфиры 4-окси-2-хлорбензойной кислоты (I)

Смесь 0,1 моля 4-окси-2-хлорбензойной кислоты (2), 0,11 моля 4-ацетоксибензонитрила (3), каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты кипятили 24 ч в 200 мл *n*-ксилола с медленной отгонкой образующейся уксусной кислоты. К охлажденной реакционной смеси добавляли 150 мл диэтилового эфира. Полученный раствор продукта промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Кристаллы, полученные после отгонки растворителя, перекристаллизовывали из *n*-ксилола. Выход 70–75 %, T_{пл.} 220 °С. Найдено, %: С 61,57; Н 3,18; N 5,41; C₁₄H₈ClNO₃. Вычислено, %: С 61,43; Н 2,92; N 5,12.

4-Циано-3-замещенные фениловые эфиры 4-замещенных 2-хлорбензойных кислот (Ia-e)

К смеси 0,03 моля хлорангидрида соответствующей кислоты в 40 мл безводного диэтилового эфира прибавляли 0,035 моля 4-замещенного фенола и 0,05 моля пиридина. Реакционную смесь выдерживали 10 ч при комнатной температуре, промывали разбавленным раствором соляной кислоты, водой, сушили безводным сульфатом магния. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 65–75 %, температуры фазовых переходов эфиров представлены в табл. 1.

Аналогично были получены и другие эфиры (IIa-d, IIIa-k, IVa-v, Va-e), температуры фазовых переходов которых представлены в табл. 2.

транс-2-Алкил-5-карбо-5-Х-(4'-цианофенокси)-1,3-диоксаны (VIa-m)

a. транс-2-Пропил-5-карбокси-1,3-диоксан

Смесь 0,3 моля диэтилбис(оксиметил)малоната, 0,35 моля масляного альдегида, каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты в 150 мл гексана кипятили в колбе с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды,

охлаждали, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перегоняли при пониженном давлении. Выход 75 %, $T_{\text{кип.}}$ 182 °С (30 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4434.

Смесь 0,2 моля 2-пропил-5,5-дикарбоэтокси-1,3-диоксана, 0,45 моля едкого кали в 100 мл изопропилового спирта, 10 мл воды кипятили 6 ч, охлаждали, выливали в 400 мл воды. Полученный раствор при перемешивании подкисляли разбавленной соляной кислотой, выпавшие кристаллы отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из четыреххлористого углерода. Выход 55 %, $T_{\text{пл.}}$ 112 °С. Найдено, %: С 55,03; Н 8,21. $C_8H_{14}O_4$. Вычислено, %: С 55,17; Н 8,05.

Аналогично были получены и другие *транс-2-алкил-5-карбоксии-1,3-диоксаны*

б. цис-, транс-2-Пентил-5-метил-5-карбоксии-1,3-диоксан.

Смесь 0,1 моля капронового альдегида, 0,12 моля 3-кето-2-оксиметил-2-метилбутанола, каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты в 50 мл гексана кипятили в колбе с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды. Охлажденную реакцию смесь промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перегоняли в вакууме. К раствору гипобромида натрия, полученному прибавлением 0,18 моля брома к раствору 0,6 моля едкого натра в 150 мл воды, добавляли 0,06 моля *цис-* и *транс-2-пентил-5-ацетил-1,3-диоксанов*. Смесь перемешивали при 30 °С 3 ч, охлаждали до 5 °С, подкисляли разбавленной соляной кислотой. Выделившийся продукт экстрагировали диэтиловым эфиром, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из четыреххлористого углерода. Полученные кристаллы *цис-*кислоты перекристаллизовывали еще раз. Выход 45 %, $T_{\text{пл.}}$ 136 °С. Найдено, %: С 61,03; Н 9,18. $C_{11}H_{20}O_4$. Вычислено, %: С 61,11; Н 9,26. Маточный раствор упаривали, остаток кристаллизовали из гексана. Кристаллы *транс-*кислоты отфильтровывали, перекристаллизовывали еще раз. Выход 12 %, $T_{\text{пл.}}$ 68 °С. Найдено, %: С 61,29; Н 9,07. $C_{11}H_{20}O_4$. Вычислено, %: С 61,11; Н 9,26. Аналогично были получены другие *цис-, транс-2-алкил-5-метил-5-карбоксии-1,3-диоксаны*.

транс-2-Пентил-5-карбо-(4'-цианофеноксии)-1,3-диоксан (VIg)

Смесь 0,01 моля *транс-2-пентил-5-карбоксии-1,3-диоксана*, 0,012 моля хлористого тионила, 0,14 моля пиридина в 50 мл безводного диэтилового эфира перемешивали 1,5 часа, добавляли 0,01 моля 4-оксибензонитрила, 0,03 моля пиридина, оставляли на ночь. Реакционную смесь промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Кристаллы, полученные после отгонки растворителя, перекристаллизовывали из изопропилового спирта, выход 65 %, $T_{\text{пл.}}$ 75–78 °С. Аналогично были получены другие *транс-2-алкил-5-карбо-5-Х-(4-замещенный фенилокси)-1,3-диоксаны (VIa-к)*, представленные в табл. 4.

2-[4-(4-Циано-3-фторфеноксикарбонил)-3-фторфенил]-5-пропил-1,3,2-диоксаборинан (VIIд)

а. Смесь 0,05 моля 2-пропил-1,3-пропандиола (5), 0,05 моля 4-карбоксии-3-фторфенилборной кислоты (6) в 50 мл ацетона кипятили 3–4 часа, охлаждали. Выпавшие кристаллы 2-(4-карбоксии-3-фторфенил)-5-пропил-1,3,2-диоксаборинана (7) отфильтровывали, перекристаллизовывали еще раз из ацетона. Выход 90 %, $T_{\text{пл.}}$ 186 °С.

б. Смесь 0,005 моля 2-(4-карбоксии-3-фторфенил)-5-пропил-1,3,2-диоксаборинана (7), 0,006 моля пиридина, 0,006 моля тионила хлористого в 50 мл безводного диэтилового эфира перемешивали 1 час, добавляли 0,006 моля 4-окси-3-фторбензонитрила (8) и 0,01 моля пиридина. Смесь оставляли на ночь, фильтровали. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилового спирта. Выход 83 %, температурный интервал существования нематической фазы 103–143,5 °С.

Аналогично были получены другие полярные производные 1,3,2-диоксаборинана (*VIIa-в, IXa-ж*), температуры фазовых переходов которых представлены в табл. 5, 7.

2-(4-Циано-3-фторфенил)-5-пропил-1,3,2-диоксаборинан (VIIa)

Смесь 0,007 моля 2-(4-карбоксии-3-фторфенил)-5-пропил-1,3,2-диоксаборинана (7), 0,03 моля хлористого тионила кипятили в колбе с обратным холодильником 1 час. Остаток, полученный после отгонки растворителя, растворяли в 5 мл диоксана, обрабатывали 15 мл водного раствора аммиака.

Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе и затем помещали в раствор 10 мл диметилформаида и 0,8 мл хлористого тионила. Выдерживали в течение одного часа, выливали в водный раствор бикарбоната натрия. Выделившийся продукт экстрагировали эфиром, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилового спирта. Выход 47 %, $T_{пл.}$ 45 °С. Найдено, %: С 63,41; Н 7,14; $C_{13}H_{15}BFNO_2$. Вычислено, %: С 63,15; Н 6,07. Аналогично были получены другие 2-(4-Циано-3-фторфенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборины (VIIIa-ж).

Результаты и их обсуждение

Известно, что введение атомов фтора, хлора в *орто*-положения к циано- или карбоксильной группам жидкокристаллических 4-цианофениловых эфиров 4-(4-алкилбензоилокси)бензойных, 4-(*транс*-4-алкилциклогексаноилокси)бензойных кислот сопровождается значительным увеличением положительной диэлектрической анизотропии [5].

С целью получения жидкокристаллических соединений, обладающих высоким значением положительной диэлектрической анизотропии и образующих нематическую фазу в широком температурном интервале, взаимодействием хлорангидридов соответствующих карбоциклических кислот и замещенных фенолов в присутствии

оснований (пиридина, других аминов) или этерификацией кислот с фенолами в хлористом метиле в присутствии дициклогексилкарбодиимида (ДЦГКД) и каталитических количеств 4-*N,N*-диметиламинопиридина нами были синтезированы 4-циано-3-замещенные феноловые эфиры 4-замещенных 2-хлорбензойных кислот (Ia-в), 4-циано-3-замещенные феноловые эфиры 4-(*транс*-4-алкилциклогексил)бензойных (IIa-д), 4-алкил-3-замещенных дифенил-4'-карбоновых кислот (IIIa-к), 4-циано-3-замещенные 4'-дифениловые, 4-циано-3,5-дизамещенные 4'-дифениловые эфиры *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновых (IVa-в) и 4-алкилбензойных (Va-e) кислот, изучены их фазовые переходы, электрооптические и динамические параметры жидкокристаллических смесей, содержащих эти соединения (рис. 1, табл. 1, 2) [6].

Предполагалось, что с введением атомов галогенов, метильных радикалов в *орто*-положения к карбоксильной, цианогруппам будет возрастать не только положительная диэлектрическая анизотропия соединений, но и будут ослабевать межмолекулярные взаимодействия в мезогенном состоянии (будет нарушаться антипараллельное расположение молекул, характерное для мезоморфных производных бензонитрила). В результате будет снижаться температура образования мезофаз, а при использовании их в ЖК-композициях будет происходить улучшение электрооптических и динамических параметров по сравнению с композициями, содержащими незамещенные аналоги.

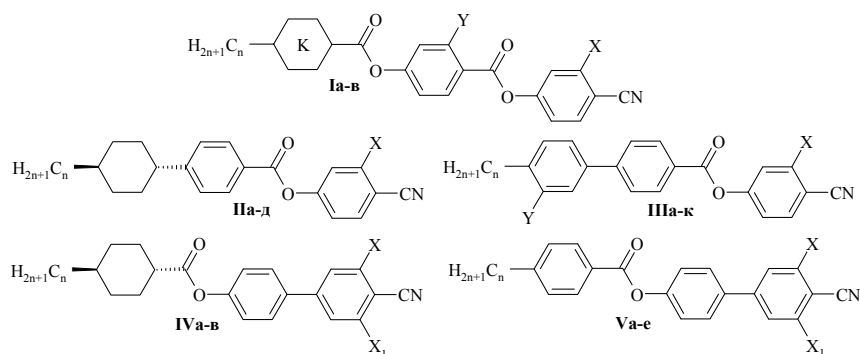


Рис. 1. Жидкокристаллические эфиры (I-V)
 $n = 3-7$; K = бензол, *транс*-циклогексан, *транс*-циклогекс-2-ен;
 Y = H, Cl, CH₃; X, X₁ = H, F, Cl, Br, CH₃

Следует отметить, что в процессе синтеза эфиров (**Ia-в**) нами был разработан способ получения 4-цианофениловых эфиров 4-окси-2-галогенбензойных кислот (**1**), заключающийся в переэтерификации, протекающей при кипячении смеси 4-окси-2-галогенбензойных кислот (**2**), 4-ацетоксибензонитрила (**3**) и каталитического

количества *n*-толуолсульфокислоты в ксилоле или другом высококипящем растворителе (рис. 2). Данный способ позволил упростить получение и увеличить выход до 70–75 % как новых, так и аналогичных известных жидкокристаллических соединений (**Ia-в**) с высоким значением положительной диэлектрической анизотропии (табл. 1).

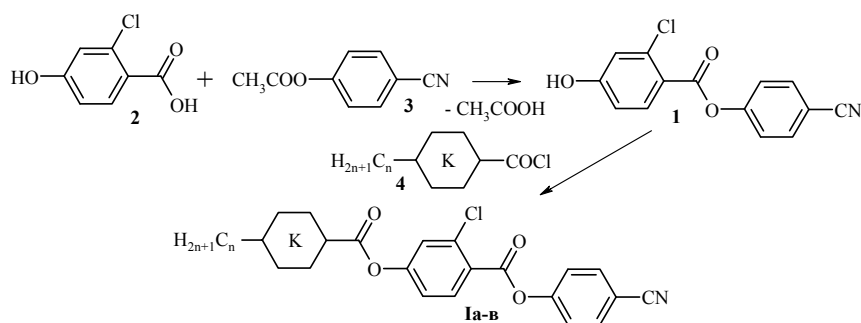
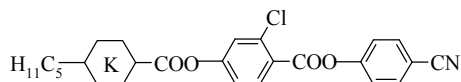


Рис. 2. Схема получения эфиров (**Ia-в**)

$n = 3$; K = бензол, транс-циклогексан, транс-циклогекс-2-ен

В спектре ПМР (δ , м.д.) 4-цианофенилового эфира 4-окси-2-хлорбензойной кислоты (**1**) сигналы ароматических протонов наблюдаются в области 6,93–8,1. В спектрах ПМР эфиров (**Ia-в**) наряду с сигналами ароматических протонов в области 7,3–8,03 наблюдается синглетный сигнал при 5,60 м.д. протона, расположенного при двойной связи циклогексенового кольца. В ИК-спектрах соединений (**Ia-в**) в области 2230 см^{-1} присутствует интенсивная полоса валентных колебаний нитрильной группы.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов эфиров (**Ia-в**)



№	K*	Температуры фазовых переходов, °С			
		Кр	Нф	Иф	ΔT
Ia	Се	• 128	• 204	•	76
Iб	С	• 83	• 175	•	92
Iв	В	• 67	• 163	•	96

K* = В – бензол, С – транс-циклогексан, Се – транс-циклогекс-2-ен, Кр – кристаллическая фаза, См – смектическая фаза, Н – нематическая фаза, И – изотропная фаза; • указывает на наличие фазового перехода, – на отсутствие

Исследования жидкокристаллических свойств эфиров (**Ia-д**, **IIIa-к**, **IVa-в**, **Va-e**) (табл. 2)

показали, что введение атомов галогенов, метильного радикала в *орто*-положение к нитрильной группе по сравнению с незамещенными аналогами приводит к снижению температуры образования нематической фазы на 19 °С, 25 °С у фторпроизводных (**IIб**, **IIIб**); 21 °С, 13 °С у хлорпроизводных (**IIв**, **IIIв**); 7 °С, 6 °С у бромпроизводных (**IIг**, **IIIд**); 26 °С, 25 °С у метилпроизводных (**IIд**, **IIIе**) и сопровождается незначительным сокращением (на 4 °С, 14 °С) температурного интервала существования нематической фазы у фторпроизводных (**IIб**, **IIIб**) и резким сокращением интервала у соединений, содержащих объемные заместители: на 50 °С, 74 °С у хлорпроизводных (**IIв**, **IIIв**), 83 °С, 101 °С у бромпроизводных (**IIг**, **IIIд**). Появление атома хлора, метильного радикала в *орто*-положении к нитрильной группе 4-цианодифениловых эфиров (**IVa-в**, **Va-e**) сопровождается по сравнению с незамещенными аналогами только сокращением температурного интервала существования нематической фазы на 106° С, 85° С.

Для эфиров (**IIa-д**, **IIIa-к**, **IVa-в**, **Va-e**) увеличение температурного интервала существования нематической фазы (ΔT), как правило, происходит от бромпроизводных к хлорпроизводным и затем к соединениям, не содержащим боковых заместителей:

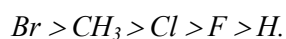
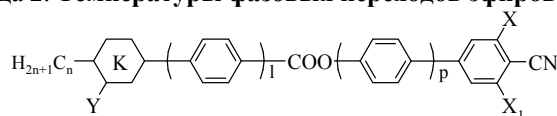


Таблица 2. Температуры фазовых переходов эфиров (II – V)

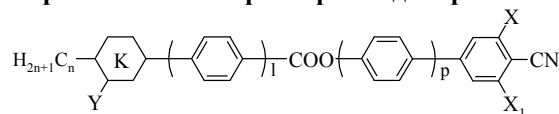


№	n	Y	K	l	p	X ₁	X	Температуры фазовых переходов, °С							
								Kp	СмА	Нф	Иф	ΔT			
IIa	5	H	C	1	0	H	H	•	109	–	•	218	•	109	
IIб	5	H	C	1	0	H	F	•	90	–	•	195	•	105	
IIв	5	H	C	1	0	H	Cl	•	88	–	•	147	•	59	
IIг	5	H	C	1	0	H	Br	•	102	–	•	128	•	26	
IIд	5	H	C	1	0	H	CH ₃	•	83	–	•	135	•	52	
IIIa	5	H	B	1	0	H	H	•	111	–	•	229	•	118	
IIIб	5	H	B	1	0	H	F	•	86	–	•	190	•	104	
IIIв	5	H	B	1	0	H	Cl	•	98	–	–	142	•	44	
IIIг	5	Cl	B	1	0	H	Cl	•	–	–	•	104	•	0	
IIIд	5	H	B	1	0	H	Br	•	105	–	•	122	•	17	
IIIе	5	H	B	1	0	H	CH ₃	•	86	–	•	146	•	60	
IIIж	5	CH ₃	B	1	0	H	H	•	107	–	•	164	•	57	
IIIз	6	H	B	1	0	H	H	•	103	–	•	213	•	110	
IIIи	6	Cl	B	1	0	H	H	•	66	•	107	•	143	•	77
IIIк	6	Cl	B	1	0	H	Cl	•	–	–	–	74	•	0	
IVa	4	H	C	0	1	H	Cl	•	77	–	•	133	•	56	
IVб	4	H	C	0	1	H	CH ₃	•	76	–	•	154	•	78	
IVв	5	H	C	0	1	H	CH ₃	•	92	–	•	158	•	66	
Va	4	H	B	0	1	H	CH ₃	•	88	–	•	148	•	60	
Vб	5	H	B	0	1	H	CH ₃	•	98	–	•	146	•	48	
Vв	5	H	B	0	1	CH ₃	CH ₃	•	–	–	–	86	•	0	
Vг	5	H	B	0	1	H	Cl	•	–	–	•	129	•	0	
Vд	6	H	B	0	1	H	Cl	•	–	–	•	120	•	0	
Vе	6	H	B	0	1	H	CH ₃	•	71	–	•	137	•	66	

Сопоставление электрооптических и динамических параметров жидкокристаллических смесей показали (табл. 2), что композиции, содержащие 4-циано-3-замещенные фениловые эфиры 4-(*транс*-4-алкилциклогексил)бензойных, 4-алкил-4'-дифенилкарбоновых кислот (IIa-д, IIIa-к) характеризуются лучшими параметрами, чем композиции, содержащие соответствующие эфиры *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновых и 4-алкилбензойных кислот (IVa-в, Va-е). При этом из эфиров (IIa-д, IIIa-к) наиболее перспективны в качестве компонентов

жидкокристаллических композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации, 4-циано-3-фторфениловые эфиры кислот (IIб, IIIб). Эти соединения характеризуются более низкой температурой образования нематической фазы, широким температурным интервалом ее существования, позволяют получать жидкокристаллические композиции с наиболее низким пороговым напряжением (2,21; 2,01 В), напряжением насыщения (2,96; 2,90 В), малыми временами включения и выключения (табл. 3).

Таблица 3. Электрооптические параметры жидкокристаллических смесей



n	Y	K*	l	p	X	Пороговое напряжение, В	Напряжение насыщения, В	ΔV
5	H	C	1	0	H	2,80	4,0	1,2
5	H	C	1	0	F	2,24	2,96	0,72
5	H	C	1	0	Cl	2,25	3,37	1,12
5	H	C	1	0	Br	2,23	3,35	1,12
5	H	C	1	0	CH ₃	2,66	3,38	0,72
5	H	B	1	0	H	2,74	3,90	1,16
5	H	B	1	0	F	2,01	2,90	0,89
5	H	B	1	0	Cl	2,32	3,36	1,04
5	H	B	1	0	CH ₃	2,67	3,41	0,74
4	H	C	0	1	Cl	2,87	3,92	1,05
4	H	C	0	1	CH ₃	3,21	4,06	0,85
5	H	C	0	1	CH ₃	3,28	4,18	0,90

K* = B – бензол, C – *транс*-циклогексан, Жидкокристаллические смеси состоят из 25 % 4-этоксифенил-*транс*-4-бутилциклогексилкарбоксилата, 55 % 4-этоксифенил-*транс*-4-гексилциклогексилкарбоксилата и 20 % одного из указанных выше соединений

Отметим, что наблюдаемые в ряду этих соединений изменения температурных параметров существования нематической фазы в результате увеличения объема и числа заместителей подтверждают, что с уширением молекул происходит ослабление межмолекулярных взаимодействий и нарушается их ориентационная упорядоченность в мезоморфном состоянии.

Учитывая, что увеличение диэлектрической анизотропии соединений может происходить не только после введения атомов фтора, хлора в *орто*-положение к нитрильной, карбоксигруппам, но и при замене карбоциклических фрагментов (бензольного, циклогексанового колец) гетероциклическими (пиперидиновым, пиримидиновым, 1,3-диоксановым) [5], нами были синтезированы и изучены свойства *транс*-2-алкил-5-карбо-5-X-(4-замещенный фенилокси)-1,3-диоксанов (VIa-m) (рис. 3, табл. 4).

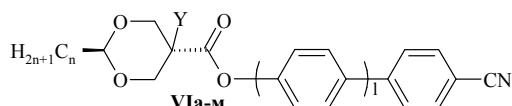
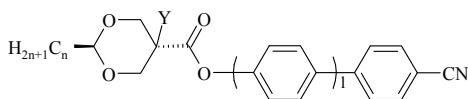


Рис. 3. Жидкокристаллические эфиры (VI)
n = 3–9; Y = H, CH₃; l = 0, 1

В спектрах ПМР *транс*-2-алкил-5-карбо-(4-замещенный фенилокси)-1,3-диоксанов (VIa-з) наблюдаются сигналы протонов диоксанового фрагмента при 2,97–3,3 (м, 1H); 3,50; 3,66; 3,90; 4,23; 4,33; 4,40 (отдельные сигналы, 5H). Сигналы ароматических протонов наблюдаются в области 6,96–7,73 м.д. В спектрах ПМР *транс*-2-алкил-5-метил-5-карбокси-1,3-диоксанов (VIи,к) сигналы протонов, расположенных у 4-го и 6-го атомов углерода диоксанового фрагмента, проявляются в виде синглета в области 3,76 м.д. Сигналы протонов, расположенных у 2-го атома углерода диоксанового фрагмента, наблюдаются в спектрах ПМР в виде триплета при 4,26 м.д. (J = 4 Гц). В ИК-спектрах эфиров (VIa-к) интенсивные полосы 1710, 1770 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям карбониллов сложноэфирных групп. Валентные колебания нитрильного фрагмента проявляются при 2220–2225 см⁻¹.

Полученные результаты показали, что данные соединения образуют нематическую фазу в широком температурном интервале (ΔT), (> 100 °C) и характеризуются величиной положительной диэлектрической анизотропии, превосходящей аналогичный параметр других мезоморфных гетероциклических соединений (производных пиридина, пиримидина).

Таблица 4. Температуры фазовых переходов эфиров (VI)



№	n	Y	l	Температуры фазовых переходов, °С				
				Кр	СМА	Нф	Иф	ΔТ
а	3	H	1	• 106	–	• 194	• 88	
б	4	H	0	•	–	– 68	• 0	
в	4	H	1	• 103	–	– 204	• 101	
г	5	H	0	•	–	– 75	• 0	
д	5	H	1	• 113	–	• 204	• 91	
е	6	H	1	• 105	–	• 182	• 77	
ж	9	H	0	•	–	– 68	• 0	
з	9	H	1	• 82	• 169	• 184	• 102	
и	3	CH ₃	1	• 98	–	• 149	• 51	
к	5	CH ₃	1	• 106	–	• 128	• 22	

Однако, несмотря на целый ряд положительных свойств и указанное преимущество, в процессе проведенных дополнительных исследований было установлено, что производные диоксана в присутствии кислот или при температуре 120–150 °С изомеризуются в соответствующие немезоморфные *цис*-изомеры и по этой причине только ограниченно могут использоваться для создания ЖК электрооптических устройств отображения информации.

В этой связи представляло интерес синтезировать новые соединения, которые не имели бы изомерных форм, характеризовались не меньшим значением положительной диэлектрической анизотропии и не уступали бы производным 1,3-диоксана по температурным параметрам существования мезофаз.

С этой целью были синтезированы 2-[4-(4-циано-3-замещенный фенилоксикарбонил)-3-галоген-фенил]-5-алкил-1,3,2-диоксаборинаны (VIIa-ь) и 2-(4-циано-3-замещенный фенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборинаны (VIIIa-ж) (рис. 4, табл. 5) [7–9].

Предполагалось, что наличие свободной орбитали на атоме бора позволит неподеленным парам электронов атомов кислорода 1,3,2-диоксаборинанового фрагмента более эффективно по сравнению с производными 1,3-диоксана участвовать в сопряжении с арильным фрагментом, усиливая поляризуемость молекул, и

вместе с этим увеличить положительную диэлектрическую анизотропию соединений.

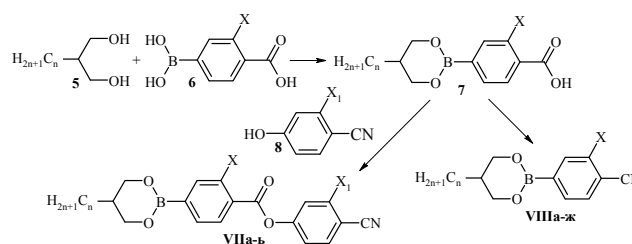
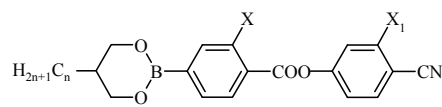


Рис. 4. Схема получения 2,5-дизамещенных 1,3,2-диоксаборинанов (VIIa-ь, VIIIa-ж)
n = 3–7; X, X₁ = H, F, Cl

В спектрах ПМР эфиров (VIIa-ь) сигналы протонов диоксаборинанового, арильного фрагментов наблюдаются соответственно в области 3,53–4,23 м.д. и 7,27–8,13 м.д. В ИК-спектрах соединений (VIIa-ь) интенсивный сигнал 2225 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям нитрильной группы.

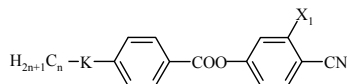
Исследования мезоморфных свойств полученных эфиров (VIIa-ь) (табл. 5) показали, что 2,5-дизамещенные 1,3,2-диоксаборинаны характеризуются более низкими температурами плавления или образования нематической фазы (на 15–30 °С), более высокими значениями положительной диэлектрической анизотропии, достигающими рекордного значения 80, чем аналогичные 2,5-дизамещенные 1,3-диоксаны.

Таблица 5. Температуры фазовых переходов эфиров (VII)



№	n	X	X ₁	Температуры фазовых переходов, °С					
				Кр	Нф	Иф	ΔТ		
а	3	H	H	•	105	•	201	•	96
б	3	F	H	•	89	•	174	•	85
в	3	Cl	H	•	109	•	114	•	5
г	3	H	F	•	126	•	173,5	•	47,5
д	3	F	F	•	103	•	143,5	•	40,5
е	3	Cl	F	•		-	78	•	0
ж	3	F	Cl	•		-	111	•	0
з	4	H	H	•	121	•	197	•	76
и	4	F	H	•	95	•	168	•	73
к	4	H	F	•	103	•	164	•	61
л	4	H	Cl	•	115	•	116	•	1
м	4	F	Cl	•		-	104	•	0
н	4	F	F	•	64	•	143	•	79
о	5	H	H	•	127	•	192	•	65
п	5	F	H	•	94	•	167	•	73
р	5	Cl	H	•	93	•	109	•	16
с	5	H	F	•	82	•	109	•	27
т	5	H	Cl	•	106	•	117	•	11
у	5	F	Cl	•		-	105	•	0
ф	5	F	F	•	62	•	139	•	77
х	5	Cl	F	•	59	•	74	•	15
ц	5	Cl	Cl	•		-	86	•	0
ч	6	H	H	•	123	•	182	•	59
ш	6	F	H	•	97	•	157	•	60
щ	6	F	F	•	71	•	134	•	63
ъ	7	H	H	•	108	•	181	•	73
ы	7	F	H	•	95	•	153	•	58
ь	7	F	F	•	71	•	131	•	60

Таблица 6. Электрооптические параметры жидкокристаллических смесей*



К	Пороговое напряжение, В	Напряжение насыщения, В
	2,35	2,94
	2,20	2,76
	2,05	2,65

*ЖК-смеси состоят из 30 % 4-этоксифенил-*транс*-4-бутилциклогексилкарбоксилата, 55 % 4-этоксифенил-*транс*-4-гексилциклогексилкарбоксилата и 15 % одного из указанных выше соединений

Измерения и анализ электрооптических, динамических параметров ЖК-смесей, содержащих 1,3,2-диоксаборинаны (VIIа-ь), аналогичные производные 1,3-диоксана, фенилциклогексана (табл. 6) позволили сделать вывод о том, что композиции, в состав которых входят новые соединения, обладают более низкими значениями порогового напряжения, напряжения насыщения, более крутой вольт-контрастной кривой и перспективны для использования в электрооптических устройствах отображения информации.

Учитывая, что цианопроизводные 5-алкил-2-фенил-1,3,2-диоксаборинанов (VIIа-ь) по сравнению с аналогичными мезоморфными соединениями других классов имеют более высокое значение

диэлектрической анизотропии и являются эффективными полярными компонентами ЖК-композиций, представляло интерес исследовать мезоморфные свойства производных 5-алкил-2-фенил-1,3,2-диоксаборинана, содержащих вместо нитрильной группы другие полярные фрагменты, и оценить перспективность использования их в композициях, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации.

С этой целью взаимодействием хлорангидридов кислот (7) с соответствующими 3,4-дизамещенными фенолами были синтезированы 2-[4-(4,3-дизамещенный фенилоксикарбонил)-3-галогенфенил]-5-алкил-1,3,2-диоксаборинаны (**IX а-ж'**) (рис. 5, табл. 7).

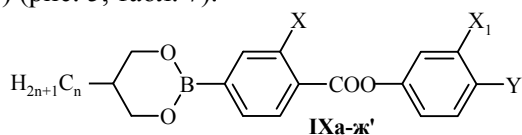
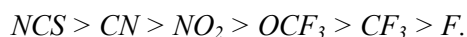


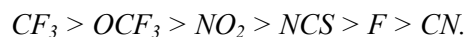
Рис. 5. 2,5-Дизамещенные 1,3,2-диоксаборинаны (**IX а-ж'**)
n = 3–7; X, X₁ = H, F, Cl; Y = F, CF₃, OCF₃, NCS, NO₂

В спектрах ПМР эфиров (**IX а-ж'**) сигналы протонов диоксаборинанового фрагмента наблюдаются в области 2,1 (1H, м, OCH₂CH), 3,77 и 3,82 (2H, дд, J = 11 и 11 Гц, OCH₂CH, акс), 4,17 и 4,23–4,82 (2H, дд, J = 4 и 4 Гц, OCH₂CH, экв.). Протонам ароматических фрагментов этих соединений соответствуют в спектрах ПМР сигналы в области 6,75–8,42 м.д.

Исследования мезоморфных свойств полученных эфиров (**IX а-ж'**) и сопоставление их с аналогичными параметрами соответствующих цианопроизводных (**VIа-ь**) показали, что температурные интервалы существования мезофаз этих соединений (нематической и смектической А-фаз) определяются типом концевых и боковых заместителей, длиной алкильного радикала. В ряду соединений (**IX** при X, X₁ = H) термическая стабильность (температура перехода из мезофазы к изотропной жидкости) уменьшается в следующей последовательности:



Снижение тенденции к образованию смектических фаз происходит от трифторметильных к фтор и цианопроизводным:



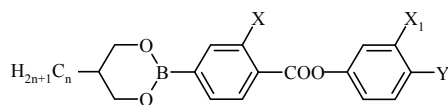
Следует отметить, что наблюдаемое влияние концевых заместителей на вид образуемых мезофаз и их термическую стабильность характерно и для других соединений.

Введение атома фтора в *орто*-положение к концевым полярным группам незначительно влияет на температуры переходов из мезофазы к изотропной жидкости (температура прояснения) и из смектической к нематической фазе. У этих соединений наблюдается снижение температуры прояснения до 20 °С и увеличение температуры перехода из смектической в нематическую фазу на 5–10 °С, за исключением нитропроизводных (**IX я-ж'**). В этом случае температура просветления, так же как и температура перехода из смектической в нематическую фазу, снижается более чем на 30 °С. Это обусловлено, по-видимому, ослаблением межмолекулярных взаимодействий, вызванным стерическим препятствием между нитрогруппой, имеющей большой ван-дер-ваальсовый радиус, и атомом фтора, расположенным в *орто*-положении к этому фрагменту. С введением атома фтора в центральное кольцо, в *орто*-положение к карбоксильной группе, по-видимому, также возникают подобные стерические препятствия между карбоксильной группой и атомом фтора. У этих соединений отмечается значительное снижение температуры прояснения и температуры перехода из смектической в нематическую фазу по сравнению с незамещенными аналогами.

Еще более низкими температурами переходов из кристаллической фазы в мезофазу и из мезофазы в изотропную жидкость характеризуются соединения, содержащие два боковых атома фтора. Образование мезофаз у этих эфиров наблюдается при температуре 40–60 °С и в температурном интервале, который в некоторых случаях шире интервала незамещенных аналогов. Подобное влияние атомов фтора как боковых заместителей на температуры фазовых переходов 1,3,2-диоксаборинанов (**VIа-ь**, **IX а-ж'**) соответствует результатам, полученным ранее [5].

Что касается диоксаборинанов, содержащих боковые атомы хлора, то для этих соединений, как правило, характерно резкое сокращение температурного интервала существования мезофазы и незначительное изменение температуры образования ее по сравнению с соответствующими незамещенными эфирами (табл. 7).

Таблица 7. Температуры фазовых переходов эфиров (IХа-ж')

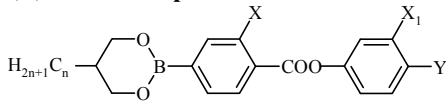


№	n	X	X ₁	Y	Температуры фазовых переходов, °С								
					Кр	Кр ₁	СМА	Нф	Иф	ΔТ			
а	4	H	H	F	•		99,5	•	(62)	•	112	•	12,5
б	5	H	H	F	•	70	75	•	81	•	118	•	43
в	3	F	H	F	•		92	–		•	105	•	13
г	4	F	H	F	•		65	–		•	86	•	21
д	5	F	H	F	•	55,5	62	–		•	80	•	18
е	4	H	F	F	•		77,5	•	(73)	•	92,5	•	15
ж	5	H	F	F	•		69	•	85	•	99	•	30
з	3	F	F	F	•			–	(62)	•	81	•	0
и	4	F	F	F	•			–	(60)	•	67	•	
к	5	F	F	F	•		50	•	(44,5)	•	70,5	•	20,5
л	4	H	H	OCF ₃	•		81	•	135	•	138	•	57
м	5	H	H	OCF ₃	•		67	•		–	138	•	71
н	3	F	H	OCF ₃	•		69	•	77,5	•	108	•	39
о	3	Cl	H	OCF ₃	•			–	(39)	•	50	•	0
п	4	F	H	OCF ₃	•		73,5	•	96	•	107,5	•	34
р	5	F	H	OCF ₃	•		48	•	111	•	114	•	66
с	3	F	F	OCF ₃	•		23	•	40	•	90	•	67
т	3	F	H	CF ₃	•		86	•		–	107	•	21
у	4	F	H	CF ₃	•			•	(87)	–	93	•	0
ф	5	H	H	CF ₃	•	75	89,5	•		–	135	•	45,5
х	5	F	H	CF ₃	•		74	•		–	103	•	27
ц	3	F	H	NCS	•		102,5	–		•	158,5	•	56
ч	4	H	H	NCS	•	80	130	–	(124,5)	•	186	•	56
ш	5	H	H	NCS	•		131	•	146	•	188	•	57
щ	4	F	H	NCS	•		96	–		•	162	•	66
ъ	5	F	H	NCS	•		104	–		•	163,5	•	59,5
ы	4	H	F	NCS	•	87	130	•	139	•	179	•	49
ь	5	H	F	NCS	•	51	116	•	151	•	178	•	62
э	4	F	F	NCS	•		69	•	90	•	151,5	•	81,5
ю	5	F	F	NCS	•		49	•	111	•	155	•	106
я	4	H	H	NO ₂	•		128	•	145	•	183	•	55
а'	4	F	H	NO ₂	•		73	•	107	•	146,5	•	73,5
б'	4	H	F	NO ₂	•		119	•	120	•	149	•	30
в'	4	F	F	NO ₂	•		62	•	105	•	114	•	52
г'	5	H	H	NO ₂	•		118	•	155	•	180	•	62
д'	5	F	H	NO ₂	•		82	•	126	•	152	•	70
е'	5	H	F	NO ₂	•		98	•	125	•	147	•	49
ж'	5	F	F	NO ₂	•		59	•	105	•	117,5	•	58,5

Исследования диэлектрической анизотропии синтезированных 1,3,2-диоксаборинанов, электрооптических и динамических параметров жидкокристаллических смесей, содержащих эти соединения, показали (табл. 8, 9), что изотиоцианаты (**IX ц-ю**), трифторметильные производные (**IX т-х**), фтор и трифторметоксильные производные (**IX а-к**, **IX л-с**) по своим параметрам уступают нитрильным аналогам (**VIIа-ь**). Как правило, они образуют мезофазу в более узком температурном интервале и имеют меньшие значения диэлектрической анизотропии. Снижение диэлектрической ($\Delta\varepsilon$), оптической (Δn) анизотропий и порогового напряжения (U_{10}) жидкокристаллических композиций, в состав которых входят эти эфиры, наблюдается в следующих последовательностях:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon & \quad CN > NCS > OCF_3 > F \\ \Delta n & \quad NCS > CN > OCF_3 > F \\ U_{10} & \quad NCS > OCF_3 > F > CN. \end{aligned}$$

Таблица 8. Диэлектрическая и оптическая анизотропии 1,3,2-диоксаборинанов^а

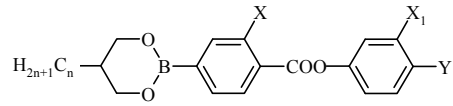


n	X	X ₁	Y	$\Delta\varepsilon$	Δn
3	H	H	CN	31,5	0,169
3	Cl	H	OCF ₃	13,3*	—
3	Cl	H	CN	29	—
3	F	H	OCF ₃	28,2*	—
3	F	H	CN	38	0,164
3	F	H	CF ₃	32,7*	—
3	H	F	CN	34	0,134
3	F	Cl	CN	58,6*	—
3	F	F	CN	83	0,156
4	F	H	CN	31,5	—
5	F	H	OCF ₃	24,3*	—
5	F	H	CN	26	—
5	F	H	CF ₃	31,7*	—
5	Cl	F	CN	42	—
5	F	Cl	CN	41*	—
5	F	F	CN	46	0,154

^а Измерения проводили при температуре на 60 °С ниже температуры перехода из нематической фазы в изотропную жидкость, * экстраполированные значения (20 °С)

Тем не менее, несмотря на небольшую в сравнении с нитрилами (**VIIа-ь**) диэлектрическую анизотропию, фтор и трифторметоксильные производные 1,3,2-диоксаборинана (**IX а-к**, **л-с**) также представляют практический интерес. Эти соединения характеризуются низкой температурой образования нематической фазы, меньшей ее вязкостью и позволяют при смешивании их с неполярными мезоморфными компонентами в количестве 15–20 % получать композиции с невысоким пороговым напряжением, электрооптическими и динамическими параметрами, оптимальными для индикаторных устройств разнообразного назначения [2, 3].

Таблица 9. Электрооптические параметры жидкокристаллических смесей*



n	X	Y	Z	Пороговое напряжение, В	Напряжение насыщения, В
5	F	H	CN	1,89	2,49
5	F	F	CN	1,73	2,23
5	Cl	F	CN	1,80	2,33
5	Cl	Cl	CN	1,74	2,28
5	F	F	CN (15%)	1,51	1,89
5	F	H	OCF ₃	2,80	3,98
5	F	H	CF ₃	2,58	3,39

ЖК-смеси состоят из 35 % 4-этоксифенил-транс-4-бутилциклогексилкарбоксилата, 55 % 4-этоксифенил-транс-4-гексилцикло-гексилкарбоксилата и 10 % одного из указанных выше соединений

Следует отметить, что аналогичные результаты были получены и при использовании в ЖК-композициях 2-(4-трифторметокси-3-фторфенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборинана (**IXа-в**) (рис. 6).

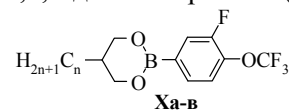


Рис. 6. 2-(4-Трифторметокси-3-фторфенил)-5-алкил-1,3,2-диоксаборинаны (**IXа-в**), $n = 3-5$

Эти соединения, в отличие от нитрильных аналогов (**VIIа-ж**), являются подвижными жидкостями (вязкость 29,5 сПз) и перспективны для создания ЖК-смесей с низкой температурой образования нематической фазы (–30 °С и ниже).

Выводы

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что полярные производные 1,3,2-диоксаборинана обладают целым рядом преимуществ по сравнению с соединениями, содержащими другие полярные группы, и позволяют в сочетании с неполярными диалкильными мезоморфными соединениями получать разнообразные ЖК-композиции, перспективные для практического использования.

Выражаем благодарность проф. Р. Домбровскому, Е. Дзядушке (Военно-техническая академия, Варшава, Польша) за поддержку данных исследований и многолетнее плодотворное сотрудничество.

Список литературы / References

1. Geelhaar T. Liquid crystals for display applications // *Liq. Cryst.* 1998. Vol. 24, Iss. 1. P. 91–98.
2. Kirsch P.; Bremer M. Nematic Liquid Crystals for Active Matrix Displays: Molecular Design and Synthesis // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000. Vol. 39, Iss. 23. P. 4216–4235.
3. Tarumi K., Heckmeier M., Klasen-Memmer M. Advanced liquid-crystal materials for TFT monitor and TV applications // *J. Soc. Inform. Display.* 2002. Vol. 10, Iss. 2. P. 127–132.
4. Goodby J. W. The nanoscale engineering of nematic liquid crystals for displays // *Liquid Crystals.* 2011. Vol. 38, Iss. 11–12. P. 1363–1387.
5. Gray G. W., Kelly S. M. Liquid crystals for twisted nematic display devices // *J. Mater. Chem.* 1999. Vol. 9, Iss. 11. P. 2037–2050.
6. Bezborodov V. S., Lapanik V. I., Adomenas P. V., Sirutkaitis R. Synthesis and mesomorphic properties of some 3-substituted -4-cyanophenyl esters, 4-cyano-3-substituted-4-biphenyl esters of 4-(*trans*-4-alkylcyclohexyl)benzoic, 4-alkyl-3-substituted biphenyl-4-carboxylic, *trans*-4-alkylcyclohexanecarboxylic and 4-alkylbenzoic acids and electrooptic parameters of liquid-crystalline compositions containing these compounds // *Liquid Crystals.* 1992. Vol. 11, Iss. 3. P. 373–384.
7. Bezborodov V. S., Lapanik V. I. Synthesis and mesomorphic properties of cyanoderivatives of 2-(4-carbohydroxy-3-halo-genphenyl)-5-alkyl-1,3,2-dioxaborinanes // *Liquid Crystals.* 1991. Vol. 10, Iss. 6. P. 803–807.
8. Dabrowski R., Bezborodov V. S., Lapanik V. I., Dziaduszek J., Czuprynski K. Mesomorphic properties of phenyl 4-(5-alkyl-1,3,2-dioxaborin-2-yl)benzoates. Influence of terminal and lateral substitution // *Liquid Crystals.* 1995. Vol. 18, Iss. 2. P. 213–218.
9. Bezborodov V. S., Petrov V. F., Lapanik V. I. Liquid crystalline oxygen containing heterocyclic derivatives // *Liquid Crystals.* 1996. Vol. 20, Iss. 6. P. 785–796.

Поступила в редакцию 25.03.2015 г.