



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **106706** (13) **C2**
(51) МПК (2014.01)
C07J 63/00
C09K 19/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

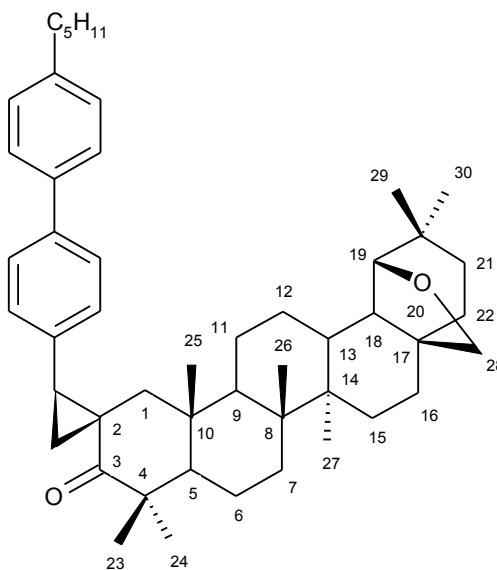
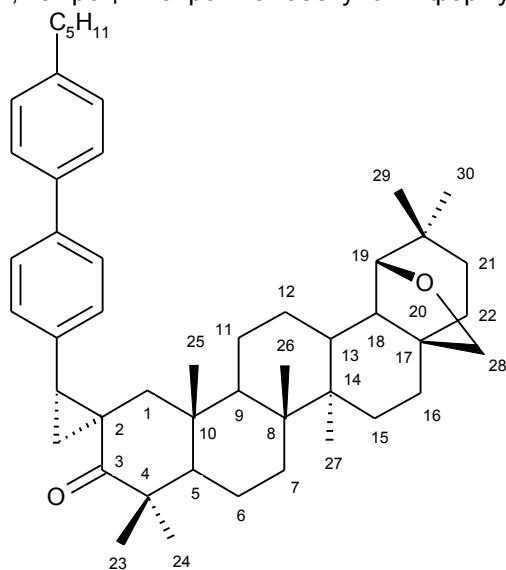
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

- | | |
|---|--|
| <p>(21) Номер заявки: а 2013 11843
(22) Дата подання заявки: 08.10.2013
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.09.2014
(41) Публікація відомостей про заяву: 10.04.2014, Бюл.№ 7
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.09.2014, Бюл.№ 18</p> | <p>(72) Винахідник(и):
Бабак Микола Леонідович (UA),
Гелла Іван Михайлович (UA),
Школьнікова Наталія Іванівна (UA),
Новікова Наталія Броніславівна (UA),
Ліпсон Вікторія Вікторівна (UA)
(73) Власник(и):
ДЕРЖАВНА НАУКОВА УСТАНОВА
"НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ КОМПЛЕКС
"ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ"
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ,
пр. Леніна, 60, м. Харків, 61001 (UA)
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
UA 90644 C2, 11.05.2010
UA 85812 C2, 25.02.2009</p> |
|---|--|

(54) (1S,2S)- ТА (1R,2R)-1-[4'-АМІЛ-1,1'-БІФЕНІЛ]-2,2'-СПІРОЦИКЛОПРОПІЛАЛОБЕТУЛОНИ ТА ХІРАЛЬНО-НЕМАТИЧНІ РІДКОКРИСТАЛІЧНІ СУМІШІ

(57) Реферат:

Винахід належить до області органічного синтезу та матеріалознавства рідких кристалів (РК), зокрема стосується розробки нових хіральних домішок (ХД) для рідкокристалічних хіральних нематичних сумішей, а саме (1S,2S)- та (1R,2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулони формули:



UA 106706 C2

Описано також хіральні-нематичні РК суміші, що складаються з нематичних матриць та оптично активних ХД (1S,2S)- та (1R,2R)-I-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулонів. Запропоновані ХД мають високу закручуючу здатність, що дозволяє одержувати РК суміші з селективним відбиттям світла у видимому діапазоні спектру (від фіолетового до червоного кольору) при концентраціях 3,3-6,7 мас. %. Максимум довжини хвилі селективного відбитого світла практично не змінюється з температурою. РК суміші, що містять запропоновані ХД, характеризуються фазовою стабільністю.

Винахід належить до області органічного синтезу та матеріалознавства рідких кристалів, зокрема стосується розробки нових хіральних добавок (ХД) з ряду похідних алобетуліну для рідкокристалічних (РК) хіральних-нематичних (холестеричних) сумішей. Винахід може бути використано для одержання хіральних-нематичних РК композицій з селективним відбиттям світла у видимій області спектру.

Сучасна сфера використання холестеричних РК сумішей з селективним відбиттям світла у видимому діапазоні спектра значно розширилася завдяки ефекту бістабільності [Yang, Deng-Ke, Xiao-Yang Huang, Yang-Ming // Annu. Rev. Mater. Sci.-1997. - Vol. 27. - P. 117-146]. Такі РК композиції використовуються для виготовлення бістабільних дисплеїв різноманітних пристроїв: електронних книг і паперу, торговельних знаків, рекламних екранів. Перевагами засобів відображення інформації, що працюють за зазначеним принципом є низьке енергоспоживання, обумовлене відсутністю енергоємного заднього підсвічування та ефектом пам'яті, підвищена контрастність, наявність значного кута огляду, що дозволяє спостерігати якісне зображення з будь-якої точки простору.

Для селективного відбиття світла у видимій області спектру ХД повинна індукувати спіральну надмолекулярну структуру у нематичній матриці з кроком спіралі в інтервалі 400-800 нм. При цьому її вплив на технічні характеристики нематичного розчинника (температурний інтервал мезофази, порогові напруги, в'язкість, швидкість переключення та ін.) має бути мінімальним. Відповідно до цих критеріїв ХД повинна мати високу закручуючу здатність (β), яка пов'язана із кроком індукованої гелікоїдальної надмолекулярної структури (P) згідно рівняння:

$$\beta = (P \cdot C \cdot r)^{-1},$$

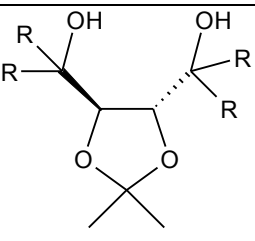
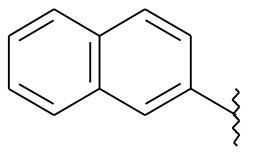
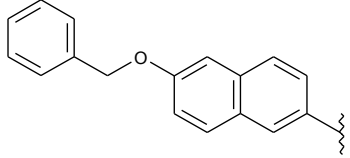
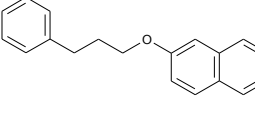
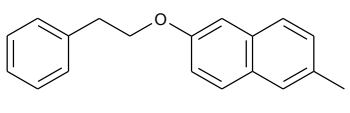
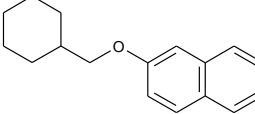
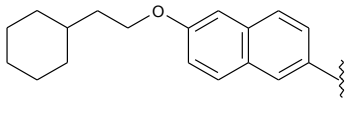
де C - концентрація хірального компонента, r - його енантіомерна чистота.

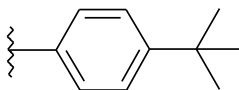
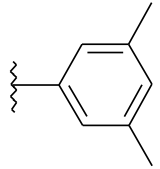
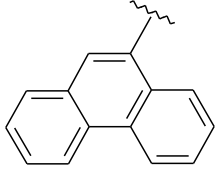
Тобто, висока закручуюча здатність забезпечує бажаний оптичний ефект при низьких концентраціях.

Не менш важливим параметром для холестеричних РК композицій із селективним відбиттям світла у видимому діапазоні спектра є відсутність зміни кольору забарвлення суміші з температурою ($d\lambda_{\max}/dT \sim 0$) у інтервалі від -30 до +80 °C. При наявності такої залежності використовують суміші, що складаються з нематика та декількох ХД. До критеріїв, що визначають придатність ХД для практичного застосування, відносять також її фотостабільність при тривалому ультрафіолетовому (УФ) опроміненні та фазову стабільність - поєднання достатньої розчинності у нематичних розчинниках з відсутністю індукції іншої, окрім гелікоїдальної, наприклад, смектичної фази, що може бути пов'язано із проявом власних мезогенних властивостей добавки.

Отже, найбільш придатними для практичного застосування є фотостабільні добавки з високою закручуючою здатністю ($\beta > 60 \text{ мкм}^{-1} \text{ мас. част.}^{-1}$), які забезпечують селективне відбиття світла у видимому діапазоні при концентраціях, менших 20 мас % і мають достатню спорідненість до більшості нематичних розчинників. Але найбільш прийнятним є показник 0.1-5 % мас. за відсутності температурної залежності кроку індукованої спіралі (виконується вимога $d\lambda_{\max}/dT \sim 0$), а при її наявності для компенсації використовують мінімальну кількість інших ХД (перевагу надають сумішам, що містять не більше чотирьох ХД).

Відомі оптично активні добавки до хіральних-нематичних РК сумішей - тетраарилпохідні 1,3-діоксолан-4,5-диметанолу (TADDOL) формули 1a-i [Патент США № 6830789, C07D 317/12; Патент США № 7236151, G02F 1/1333].

	R:				
 1		a		б	
		в		г	
		д		е	

	ж		3	
	і			

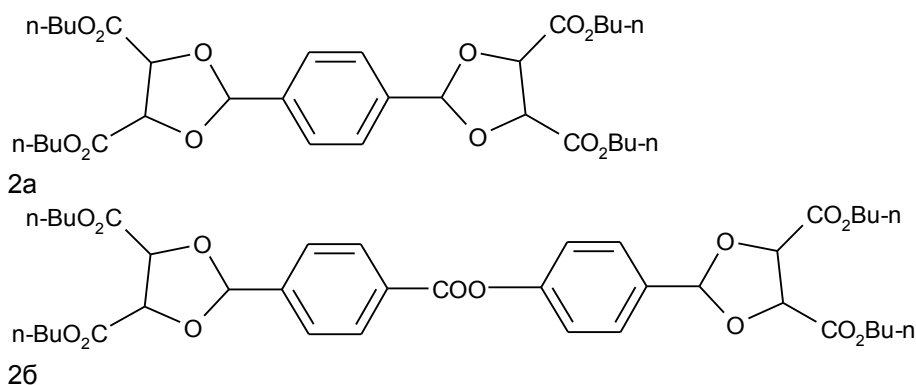
Максимальне значення закручуючої здатності ρ серед TADDOL з ряду 1 зафіксовано у нематичній матриці E44 (фірми Merck) для сполуки 1а з чотирма 2-нафтильними замісниками у структурі ($\beta = 91 \text{ мкм}^{-1} \text{ мас. част.}^{-1}$). На величину β суттєво впливає наявність алкоксирильних або алкоксикіклоалкільних замісників у нафтильних фрагментах.

Проте збільшення кількості CH_2 -груп у структурі знижує розчинність цих ХД. Незважаючи на те, що величина β 6-алкоксибензильної похідної 1б поступається значенню для 1а і складає $31 \text{ мкм}^{-1} \text{ мас. част.}^{-1}$, ХД 1б є більш перспективною, завдяки відсутності залежності між λ_{max} хвилі селективного відбиття світла та температурою ($d\lambda_{\text{max}}/dT \sim 0$) у діапазоні температур від -20 до $+90$ °С. Для створення РК композиції з селективним відбиттям світла у зеленій області ($\lambda_{\text{max}} \sim 540 \text{ нм}$) у зазначеному вище нематикі добавки 1б потрібно 10 % мас. Втім λ_{max} суттєво зростає із підвищенням температури у композиціях з використанням 1б та інших нематиків. Нівелювання температурного градієнта здійснюють введенням додаткових нехіральних РК компонентів (наприклад, нематик 5CB) у концентраціях $\sim 4 \text{ мас. \%}$ [A. Seed, M. Walsh, J. W. Doane, A. Khan // Mol. Cryst. Liq. Cryst.-2004. - Vol. 410. - P. 201-208].

Наявність чотирьох 4-третбутилфенільних, 3,5-диметилфенільних або фенантроєвих фрагментів у структурі TADDOL 1ж-і приводить до значного зростання закручуючої здатності ($\beta \sim 170\text{-}290 \text{ мкм}^{-1} \text{ мас. част.}^{-1}$) у нематичному розчиннику L101 (фірми MLS GmbH). В той же час ці ХД є нестабільними, при низьких температурах спостерігається фазове розшарування РК композицій. Цей недолік усунуто в трикомпонентних РК системах, до складу яких вводять нематик та дві похідні TADDOL у концентраціях 3.60 та 0.64 мас. %.

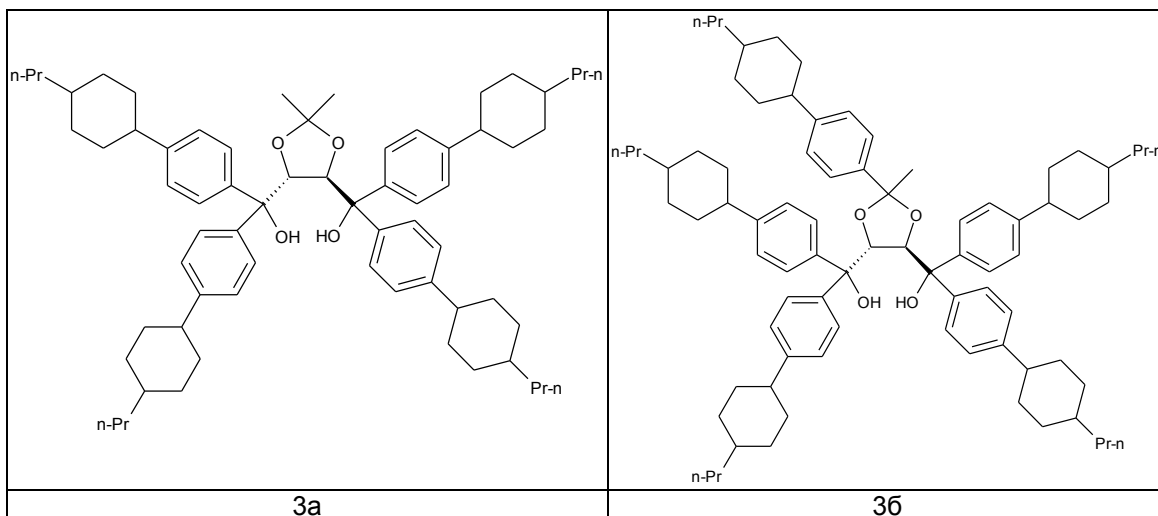
Але такі композиції виявилися фотонестабільними [M. Bauer, Ch. Boeffel, F. Kuschel, H. Zaschke // J. Soc. Inform. Display.-2006. - Vol. 14, № 9. - P. 805].

Похідні 2-заміщених біс-1,3-діоксолан-4,5-дикарбонових кислот формули 2, які містять у складі молекули два дзеркально симетричних діоксоланових кільця, індукують коротко-крокову спіральну надмолекулярну структуру у різних нематичних розчинниках ($|\beta|$ в інтервалі $19\text{-}32 \text{ мкм}^{-1} \text{ мас. част.}^{-1}$ як для лівої, так і для правої спіралі) при концентраціях $8.7\text{-}13.0 \text{ мас. \%}$. Вони також характеризуються незначним градієнтом $d\lambda_{\text{max}}/dT$. [Патент Німеччини № 10222166, C07D 239/26].



Недоліками цих добавок можна вважати невисокі значення $|\beta|$ при значній концентрації у РК суміші.

Відомі 1,3-діоксолани будови 3а, б, запатентовані фірмою Merck [Патент США № 7041345, G02F 1/1333], величина β яких становить 10,1 та 13,4 мкм⁻¹ мас. част.⁻¹ відповідно у нематичному розчиннику MLC-6260 у температурному інтервалі від 0 до +50 °С.



5

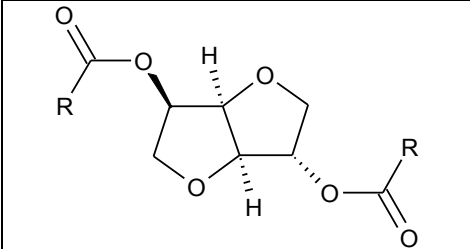
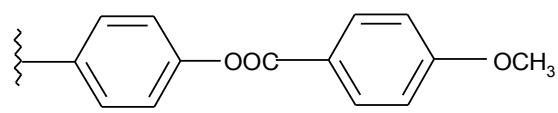
Вони добре розчиняються у РК системах та індують спіральне впорядкування у тому числі і при низьких температурах. РК композиції для холестеричних екранів на основі поверхнево- та полімерно-стабілізованих текстур SSCT та PSCT, до складу яких входять ХД типу 3, характеризуються більш низькими значеннями порогових напруг та часом переключення, підвищеною контрастністю у порівнянні із системами, які містять давно відомі хіральні добавки CB15 та R 811.

Проте для досягнення λ_{\max} у діапазоні 530-550 нм, концентрація ХД повинна складати 23.0-39.7 мас. %.

В цілому сполуки з ряду TADDOL є хімічно стабільними, з достатньо високою закручуючою здатністю і розчинністю у нематиках, що надає можливість створення РК сумішей з селективним відбиттям світла у видимій області спектра при введенні, в більшості випадків, помірних концентрацій добавки (до 9 мас. %).

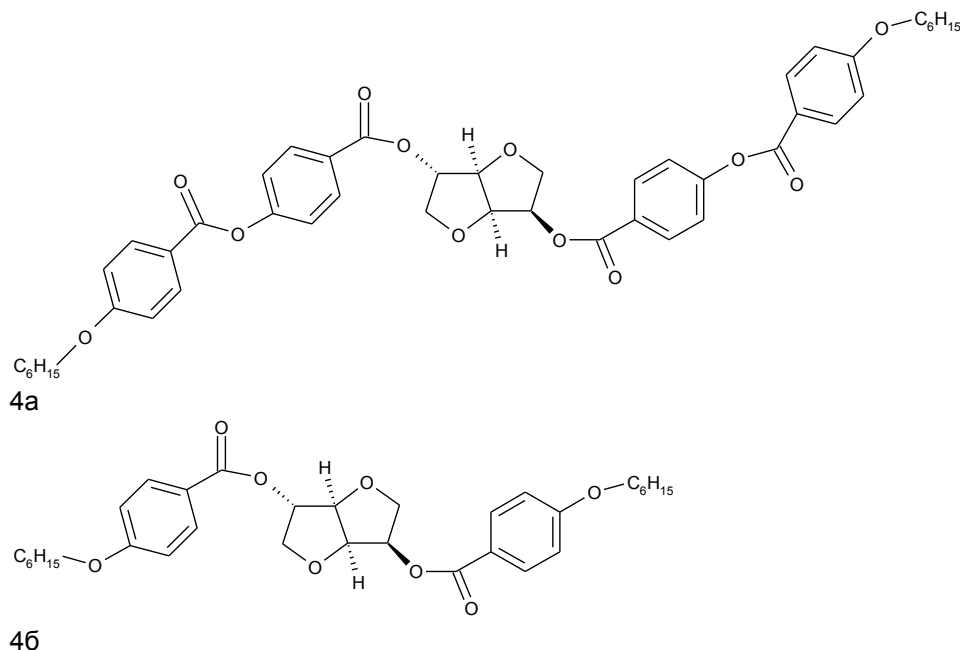
Але для збереження певного кольору при зміні температури, автори цих розробок пропонують введення в такі РК системи компенсуючих компонентів. Отже, усі запропоновані модифікації молекулярної будови TADDOL не змогли забезпечити цю важливу характеристику.

Відомі 1,4:3,6-діангідро-D-глюцитолі загальної будови 4 [Патент США № 6217792, C07D 493/04] у РК розчинниках індуюють спіральне надмолекулярне впорядкування з селективним відбиттям світла у червоній, зеленій та синій областях спектру при досить низьких концентраціях ХД (5÷7 мас. %). Закручуюча здатність таких ХД реєструється у діапазоні 21-85 мкм⁻¹ мас. част.⁻¹

	R	
4		$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_4\text{H}_9$; $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_5\text{H}_{11}$; $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_{13}$; $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$; $\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$

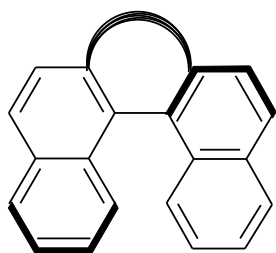
Аналіз "структура ХД - закручуюча здатність" серед похідних діангідро-D-глюцитолів свідчить, що високі значення β притаманні не тільки тим ХД, молекули яких містять довгий ланцюг з ароматичними кільцями, а й тим, які демонструють значну "зкрученість" за рахунок

наявності більшої кількості гнучких місткових груп між арильними фрагментами. Наприклад, у нематіку LC242 (фірми BASF) для 1,4:3,6-діангідро-D-сорбітол-2,5-біс(4-(4-(гексилокси)бензоїлокси)бензоату 4a β складає $69,6 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$, а для 1,4:3,6-діангідро-D-сорбітол-2,5-біс(4-(гексилоксибензоату)) 4б, який містить, на відміну від першого, лише два, а не чотири бензоїлокси-фрагменти, β дорівнює $42,1 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$.



Але РК композиції на основі комерційних нематиків (E 44, E 063, MCL-6422, BL 106, BL 080 - усі фірми Merck) та похідних діангідро-D-глюцитолів мають суттєвий дрейф спектрів селективного відбиття світла і, відповідно, змінюють колір відбиття в залежності від температури [Bauer M., Boeffel Ch., Kuschel F., Zschke H. // J. Soc. Inform. Display. - 2006. - Vol. 14, № 9. - P. 805].

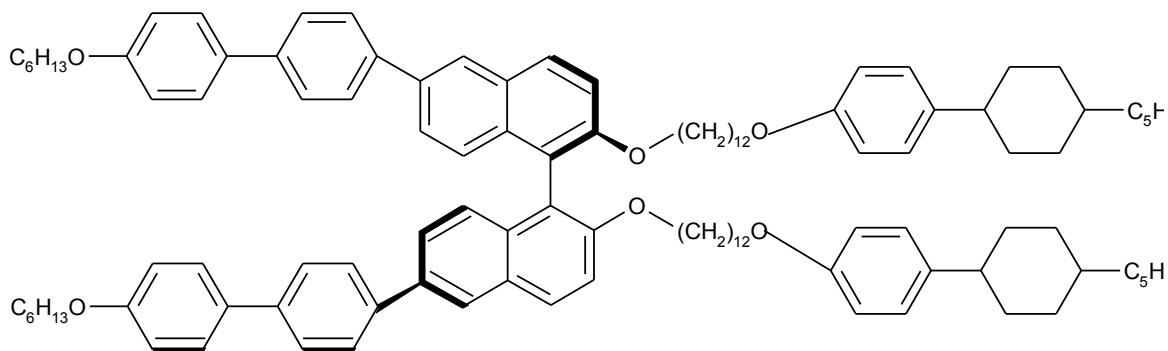
Відомі аксиально хіральні похідні бінафтилу (BINOL) формули 5, [Gottarelli G., Spada G.P. in Materials-Chirality: Vol 24. Topics in Stereochemistry (Eds. M.M. Green, R.J.M. Nolte, E.W. Meijer) John Wiley & Sons, Inc., New York, 2003, P. 425] конфігурація скрученості яких жорстко фіксується містковою групою, - добавки із закручуючою здатністю $\beta=55-85 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$.



5

Однак РК системи з відбиттям синього, зеленого та червоного кольорів були одержані з використанням цих допантів тільки у нематиках з групи ціанобіфенілів. Зазначені ХД недостатньо розчинні у нематиках іншої природи, зокрема, ароматичних етерах. В таких системах їх закручуюча здатність суттєво знижується ($\beta \sim 38 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$).

Відомі біарили будови 6 з мезогенними групами у 2,2'- або 2,2',6,6'-положеннях бінафтильних кілець є ефективними індукторами спірального впорядкування у нематиках [Goh M., Akagi K. // Liq. Cryst.-2008. - Vol. 35, № 8. - P. 953].

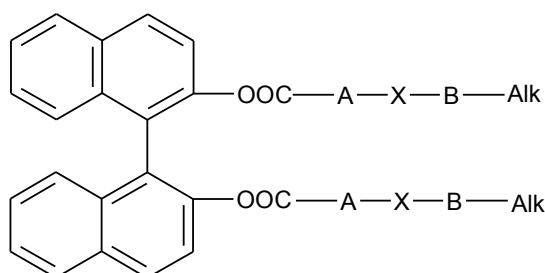


6

Тетразаміщена сполука, до складу якої входять 6,6'-n-гексаоксибіфенільні групи, у нематичній суміші з двох фенілциклогексанових похідних продемонструвала одне з найбільших з описаних значень $\beta = 757 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$

Втім, при урахуванні надто великої молекулярної маси цієї сполуки величина закручуючої здатності складає $47 \text{ мкм}^{-1} \text{ мас. част.}^{-1}$

Відомі похідні бінафтилу загальної формули 7 з β до $77 \text{ мкм}^{-1} \text{ мас. част.}^{-1}$ придатні для РК екранів TN, STN типів [Патент США № 6699532, C07C 69/76].



7

A=-C₆H₄-, X=-OOC-, B=-C₆H₄-C₆H₁₀

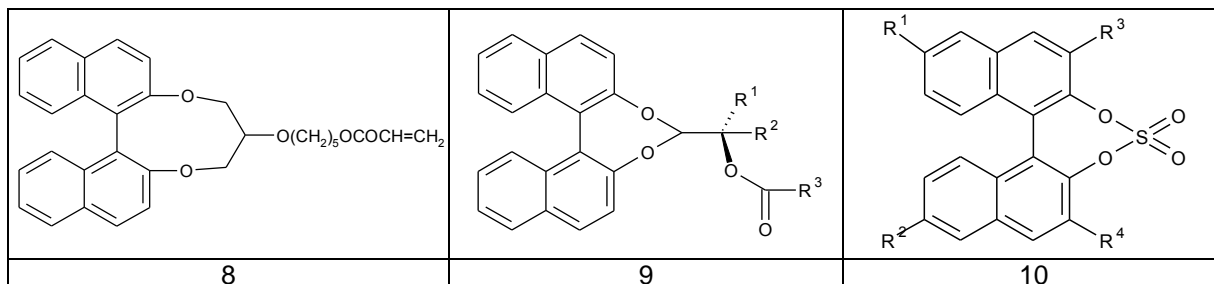
A=-C₆H₄-, X=-OOC-, B=-C₆H₁₀-C₆H₁₀-

10

Однією з критичних характеристик таких екранів є температурний градієнт кроку спіралі. Сполуки 7 відрізняються від багатьох відомих ХД тим, що індують у РК композиціях крок спіралі, який зменшується з ростом температури. При цьому у видимому діапазоні максимум довжини хвилі селективного відбиття світла зсувається у короткохвильову область.

ХД даного типу можуть бути використані лише у комбінації з іншими ХД, які демонструють позитивний градієнт $d\lambda_{\text{max}}/dT$, для нівелювання температурної залежності кроку спіралі.

Нещодавно запатентовано сполуки формули 8 [Патент США № 7425356, A61K 31/357], бінафтили 9 [Патент США № 7771800, C07D 321/10] та бінафтилсульфати 10 [Патент США № 7943061, C07D 327/10], ефективні як хіральні компоненти РК композицій з закручуючою здатністю ρ від 35.0 до $104 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$, гарною розчинністю у нематиках і надзвичайно низьким градієнтом $d\lambda_{\text{max}}/dT$ у температурному інтервалі від 0 до $+50^\circ\text{C}$.

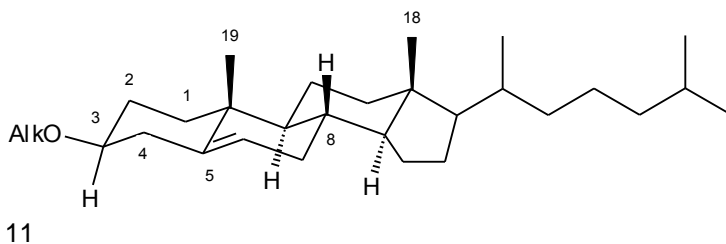


Описано серію хіральних похідних (S)-(2-метилбутил)-біфенілу як потенційних ХД, що можуть бути використані при розробці холестеричних РК приладів. Перевагою цих добавок є

підвищення діелектричної анізотропії в РК сумішах порівняно з вихідними значеннями цієї характеристики нематика, що може забезпечити зниження управляючих порогових напруг.

Проте невисока закручуюча здатність цих сполук потребує використання досить високих концентрацій добавки (до 25 % мас.) для одержання систем з селективним відбиттям світла у видимому діапазоні [Yokokoji O., Oiwa M, Koike T., Inoue S. // Liq. Cryst.-2008. - Vol. 35, № 8. - P. 995.-1003].

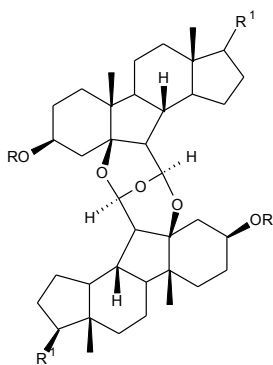
Деякі естери холестерину загальної формули 11 (Alk = C₁₅H₃₁ та C₁₆H₃₃) [Vill V., Fischer F., Thiem J. // Z. Naturforsch.-1988. - Vol. 43a. - P. 1119-1125] досліджені як ХД до нематика ZLI 1792 (фірми Merck), при цьому їх закручуюча здатність за абсолютною величиною не перевищує 15 мкм⁻¹ мол. част.⁻¹



Низьку закручуючу здатність ($|\beta| = 4.4 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$) виявлено для нонаноата холестерину в нематичних системах ZLI-4792, MLC-6260 (фірми Merck). Ще нижчу величину $\beta < 0,05 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$ у тих самих РК системах зареєстровано для похідних холестерину з дифлуорооксиметиленовою групою.

Значна закручуюча здатність притаманна димерним похідним 12 ($\beta = 369 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$ у нематіку MBBA), що мають оригінальну молекулярну будову, яка характеризується ангулярно розміщеними квазіплощинами [Park J. J., Sternhell S., Vonwiller S. C. // J. Org. Chem.-1998. - Vol. 63. - P. 6749-67].

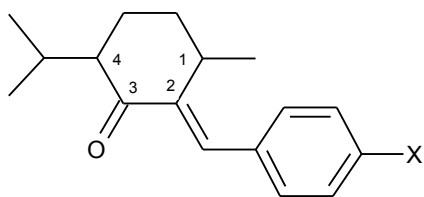
Однак, синтез таких стероїдних похідних 2,6,9-триоксабіцикло-[3.3.1]нонанів будови 12 технологічно неприйнятний, що обмежує їх практичне застосування.



12

R=Ph-CH₂R¹=C₈H₁₇

Відома оптично активна добавка до РК сумішей фенілбензиліден-п-ментан-3-он формули 13 [Патент України № 33753, C07C 49/503], для якої $\beta = 35,6 \text{ мкм}^{-1} \text{ мас. част.}^{-1}$ у нематіку РК-1289 (НИОПИК, Москва) та $24,9 \text{ мкм}^{-1} \text{ мас. част.}^{-1}$ у нематіку E63 (фірми Merck).



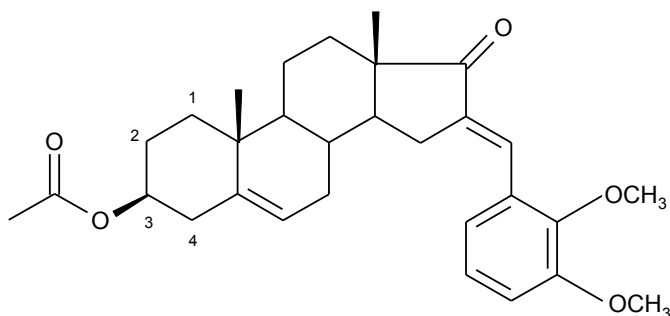
13

X = Cl, CH₃O, C₆H₅

Для досягнення РК композицією на основі РК-1289 максимуму селективного відбиття світла з $\lambda = 571 \text{ нм}$ необхідно використовувати доволі значні концентрації вказаної домішки (8,6 %

мас). До того ж РК розчини цієї ХД виявилися нестабільними, а у 4-пентил-4'-ціанобіфенілі спостерігалася зміна у часі кольору відбитого світла сумішами зі зсувом у інфрачервоний діапазон.

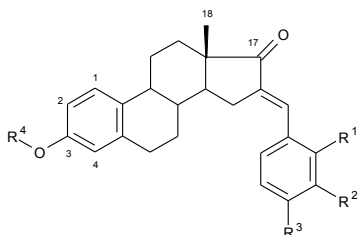
- Відомі структурні аналоги нового класу ХД, які поєднують специфічно поляризований еноновий фрагмент з жорстким оптично активним каркасом природних стероїдів є похідні стероїдів андростенового ряду 14 [Патент України № 85812, С07J 1/00]. Наприклад, 16Е-(2,3-диметоксибензиліден)-17-оксо-5-андростен-3-олу ацетат 14 у нематиках РК-1289 і Е63 має закручуючу здатність $50 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$ ($29 \div 31 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$), що дозволяє створювати хіральні-нематичні суміші з необхідною довжиною хвилі максимуму відбиття світла у видимому діапазоні, але лише при концентраціях ($8 \div 11 \text{ мас. \%}$). Проте це не веде до розшарування РК суміші, розчини характеризуються фазовою стабільністю, що обумовлює, в свою чергу, і стабільність функціональних характеристик РК композицій у часі та з температурою.



14

- Недоліком ХД будови 14 є складнощі технологічного процесу їх синтезу, що перешкоджають одержанню О-алкілпохідних з різною довжиною алкільного радикалу внаслідок просторових перешкод та можливість перебігу небажаного процесу де гідратації, що значно зменшує вихід цільових сполук.

- Ці недоліки усунуті при синтезі похідних естрону, де гідроксил у положенні С-3 має фенольний характер і дозволяє легко одержувати як О-алкільні, так і О-алканойльні похідні. 3-Алканойл- і 3-алкілпохідні 16Е-ариліденестронів 15 [Патент України № 90644, С07J 1/100] у нематиках РК-1289 та Е63 за показниками закручуючої здатності $|\beta| = 44 \div 60 \text{ мкм}^{-1} \text{ мол. част.}^{-1}$ ($28 \div 32 \text{ мкм}^{-1} \text{ мас. част.}^{-1}$) не поступаються зазначеним вище ефірам 16-арилідендегідроепіандростеронів 14. РК розчини із вмістом цих сполук від 7,2-12,8 % мас. демонструють селективне відбиття світла у видимому діапазоні спектра від синього до червоного кольору. Вони характеризуються фазовою стабільністю і, відповідно, стабільністю функціональних характеристик у часі.



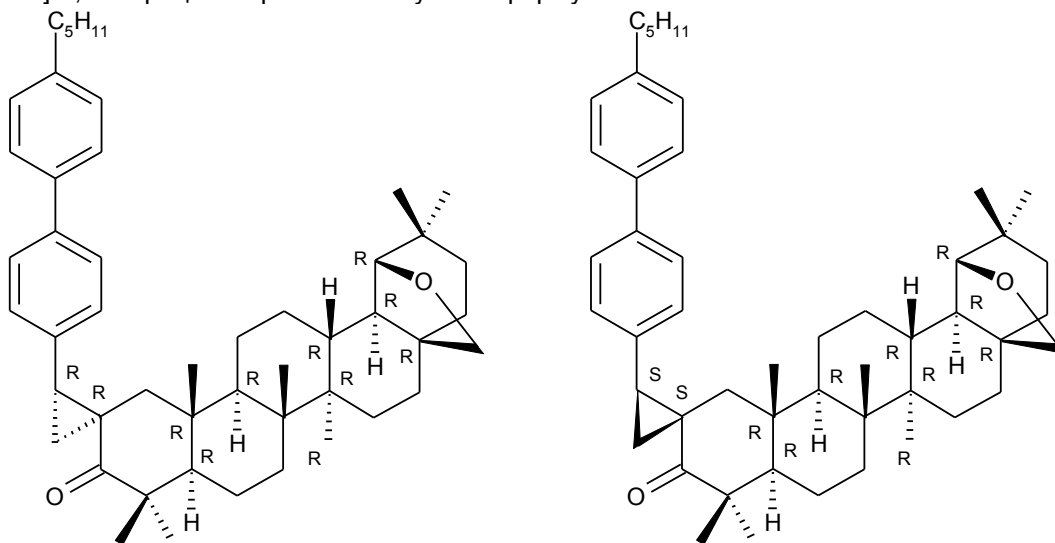
15

$R^1 = \text{H}, R^2 = R^3 = \text{OCH}_3, R^4 = \text{CH}_3\text{CO}$
 $R^1 = R^2 = \text{OCH}_3, R^3 = \text{H}, R^4 = \text{C}_7\text{H}_{15} \text{ та ін.}$
 $R^1 = \text{H}, R^2 = R^3 = \text{OCH}_3, R^4 = \text{C}_7\text{H}_{15}$

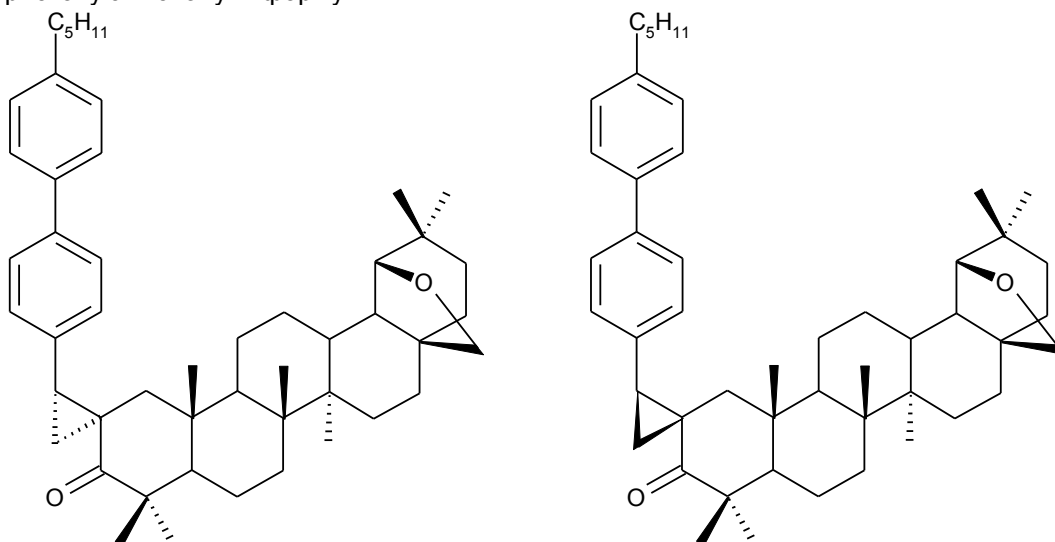
- Як прототип як найбільш подібні за будовою до сполук, що заявляються, вибрано похідні 16-ариліденестронів 15.

- Задачею винаходу є розробка оптично активних ХД з високою закручуючою здатністю, використання яких дозволяє одержати хіральні-нематичні РК суміші з низьким вмістом ХД з селективним відбиттям світла у видимому діапазоні спектра і стабільними функціональними характеристиками у часі, температурі та при УФ опроміненні.

Рішення поставленої задачі досягається розробкою (1S, 2S)- та (1R, 2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулонів формули:



- 5 Рішення поставленої задачі досягається також тим, що в хіральній-нематичній РК суміші, яка складається з нематичної матриці та оптично активної хіральної домішки, як хіральної домішки використовують сполуки формули:



- 10 Молекулярна будова сполук, що заявляються, включає тритерпеноїдний каркас з транс-транс сполученням кілець і кисневим містком, що розміщується аксіально до циклу Е, та кількома носіями хіральності, позначеними відповідними стереохімічними символами в загальній формулі. Арильний фрагмент та тип заміщення у ньому забезпечують спорідненість до нематичного розчинника за рахунок ефективної дисперсійної міжмолекулярної взаємодії. В свою чергу, спіросполучені 2,2'-циклопропановий та 4,4-диметильні фрагменти суттєво впливають на конформацію циклу А, і обумовлюють стереоспецифічне відштовхування. В 15 сукупності ці структурні особливості є відповідальними за високу закручуючу здатність і, відповідно, за можливість одержання РК систем з селективним відбиттям світла у видимому діапазоні спектра.

- 20 Будову сполук, що заявляються, підтверджено спектральними методами. Молекулярна маса, визначена за даними мас-спектрів, у випадку обох сполук відповідає обчисленому значенню (див. табл. 1).

- 25 У спектрах ЯМР ^1H (1S, 2S)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулону та (1R, 2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулону найбільш характерними є сигнали при δ , м. ч.: 3,78 1H (д), 3,44 1H (д), які притаманні протонам CH_2 -групи (AB система), та 3,51 1H (с) CH -групи тетрагідрофуранового кільця; 2,81 1H (т), що належить C^1H протону циклопропанового фрагмента; 2,66 2H (т) CH_2 -групи 4'-амільного замісника.

Закручуючу здатність (β) запропонованих ХД оцінювали за величиною кроку спіралі P , визначеною методом Гранжа-Карно [De Gennes P.G., The Physics of Liquid Crystals (Oxford University Press):1974], з використанням відомої методики [Кутуля Л.А., Семенкова Г.П., Ярмоленко С.Н., Федоряко А.П., Новикова И.Е., Паценкер Л.Д. Новые хиральные имины на основе S- α -фенил и S- α -бензилэтиламинов в индуцированных холестерических и смектических фазах. I. Строение и закручивающая способность хиральных добавок в индуцированных холестерических мезофазах 4-алкил-4-цианобифенилов / Кристаллография. - Т. 38, № 1. - 1993. - С. 183-191].

Крок спіралі обчислюють за формулою:

$$\beta = (P C r)^{-1},$$

де C - концентрація ХД, P - крок спіралі при кімнатній температурі, r - енантіомерна чистота ХД (для всіх досліджених ХД $r=1$).

Для визначення здатності до селективного відбиття світла використовувались суміші, складовими яких є запропоновані ХД та комерційно доступні нематичні розчинники: РК-1289, С7, CL037 і CL038 (фірми "CanaanChem Industrial Co., Ltd.", Китай), LCM-1847 (фірми "LC Matter Corp.", США). Нематичні розчинники характеризуються максимально низькими вихідними управляючими пороговими напругами та широкотемпературною мезофазою, від $<-10^{\circ}\text{C}$ до $>+60^{\circ}\text{C}$.

Вимірювання спектрів селективного відбиття світла хіральних нематичних сумішей здійснюють наступним чином.

Для створення планарної орієнтації РК скельця покривають насиченим розчином полівінілового спирту і прогрівають при $120-130^{\circ}\text{C}$ протягом 30 хвилин. Товщина зразка становить 15 мкм. Заповнення скляної комірки ізотропно-рідкою сумішшю проводять капілярним методом з наступним охолодженням у мезофазу і багаторазовим зсувом скельця. Зразок розміщують у термостатоване кюветне відділення спектрофотометра (точність термостатування становить 0.5°C) і вимірюють спектр селективного відбиття у залежності від температури. Дослідження спектрів селективного відбиття проводилось на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS. Максимум довжини хвилі селективного відбиття світла залежить не лише від структури вибраної ХД, а й може додатково регулюватися зміною концентрації домішки.

У табл. 1 наведено характеристики (1S, 2S)- та (1R, 2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулонів, що заявляються.

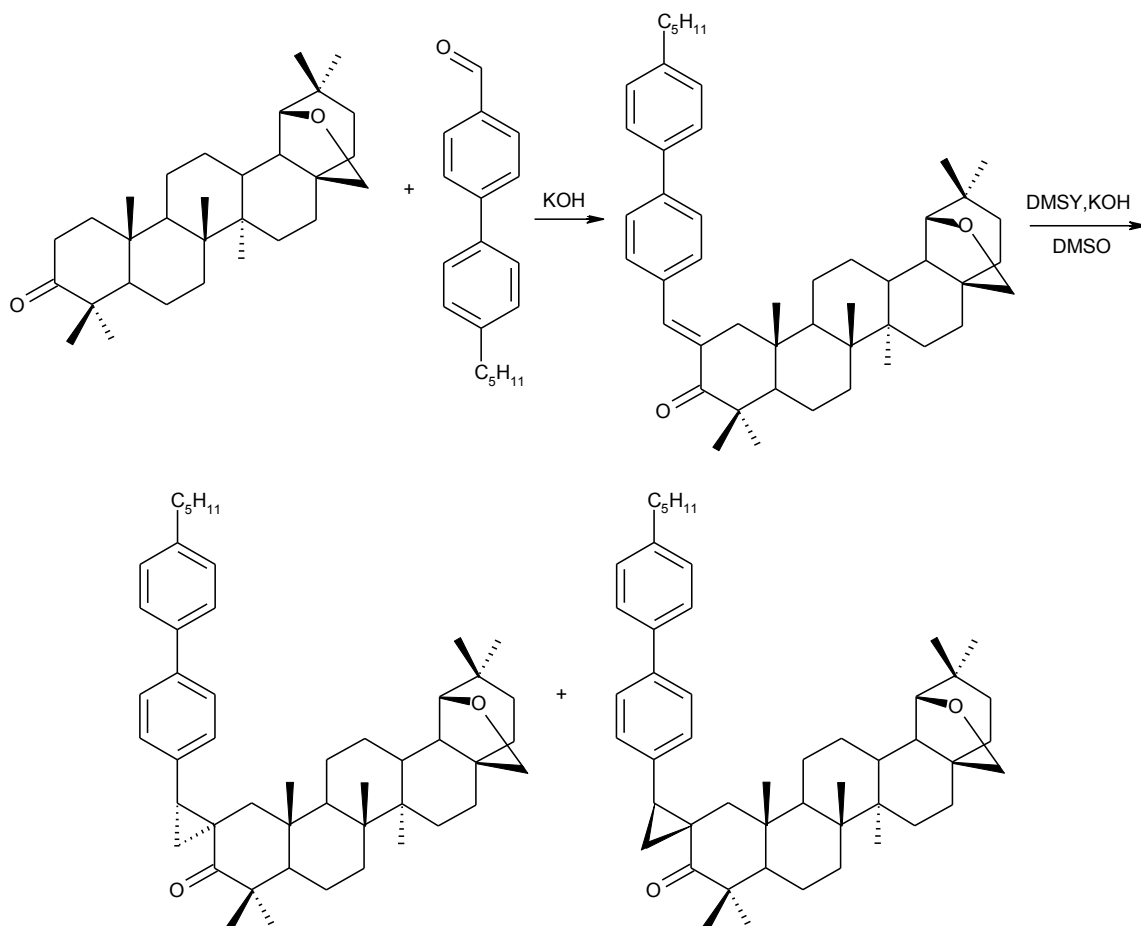
У таблиці 2 наведено значення закручуючої здатності хіральних сполук, що заявляються, аналогів та прототипу в нематичному розчиннику 4-пентил-4'-ціанобіфенілі (5CB), який є відомим тестовим нематичним розчинником.

У табл. 3 наведено результати дослідження спектрів селективного відбиття РК сумішей, до складу яких входять сполуки, що заявляються, порівняно з прототипом та аналогом.

На фіг. 1 показано спектри селективного відбиття світла у синій області хіральних нематичних сумішей, що складається з нематичного CL038 та 4.7 мас. % (1R, 2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулону при температурах у мезоморфному інтервалі ($7-25^{\circ}\text{C}$; $2-30.5^{\circ}\text{C}$; $3-37^{\circ}\text{C}$; $4-42.5^{\circ}\text{C}$; $5-53.5^{\circ}\text{C}$; $6-61.5^{\circ}\text{C}$).

На фіг. 2 показано спектри селективного відбиття світла у червоному діапазоні хіральних нематичних сумішей, що складається з нематичного LCM-1847 та 3.3 мас. % (1R, 2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулону при температурах у мезоморфному інтервалі ($1-19.5^{\circ}\text{C}$; $2-26^{\circ}\text{C}$; $3-36^{\circ}\text{C}$; $4-44^{\circ}\text{C}$; $5-55.5^{\circ}\text{C}$; $6-62^{\circ}\text{C}$; $7-71^{\circ}\text{C}$; $8-83.5^{\circ}\text{C}$).

Спосіб одержання сполук, що заявляються, реалізовано відповідно до наступної схеми:



Спосіб одержання сполук, що заявляються, складається з двох стадій.

На першій стадії алобетулон конденсується з відповідним альдегідом у спиртовому лужному середовищі. Умови реакції аналогічні відомим з літературних джерел [Dischendorfer, O.; Juvan, H. Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie-Uber das Allobetulin. Monatsh. Chem.-1930. - Vol. 56. - P. 272-281; Barton D.H.R., Head A.J.; May P.J. Long-range effects in alicyclic systems. II. Rates of condensation of some triterpenoid ketones with benzaldehyde. J. Chem. Soc.-1957. - P. 935-944]. Продуктами такої взаємодії є невідомі раніше 2Е-ариліденалобетулоні, які містять 4'-аміл-фенільний замісник у пара-положенні стирильного фрагменту.

На другій стадії здійснюється циклопропанування диметилсульфоксонійметілідом (DMSY) за подвійним зв'язком стирильного фрагменту у лужному середовищі. Продуктами реакції є (1S, 2S)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулон та (1R, 2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулон.

Приклади приготування сумішей на основі нематичних матриць і ХД, що заявляються, наведені нижче.

Приклад 1

Приготування хірально-нематичної суміші, що складається з нематичного CL038 та ХД (1R, 2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулон. Беруть 0.0067 г ХД і 0.137 г CL038; концентрація ХД в CL038 при цьому становить 4.7 мас. %. Зразок для вимірювання спектру селективного відбиття світла готують згідно описаної вище методики. Хірально-нематична суміш має селективне відбиття світла у синьому діапазоні спектра, $\lambda_{\max}=475\div500$ нм, при температурах $25\div61,5$ °C (див. фіг. 1).

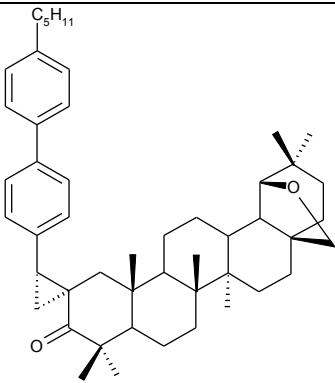
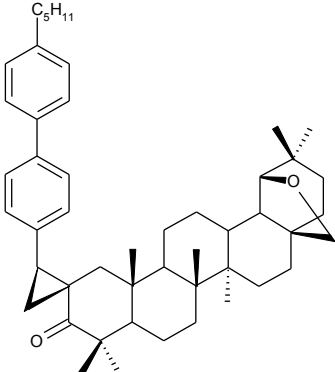
Приклад 2

Приготування хірально-нематичної суміші, що складається з нематичного LCM-1847 та ХД (1R, 2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулон. Беруть 0.002 г ХД і 0.059 г LCM-1847; концентрація ХД в LCM-1847 при цьому становить 3.3 мас. %. Зразок для вимірювання спектру селективного відбиття світла готують згідно описаної вище методики. Хірально-нематична суміш має селективне відбиття світла у червоному діапазоні спектра, $\lambda_{\max}=622\div700$ нм, при температурах $19.5\div83.5$ °C (див. фіг. 2).

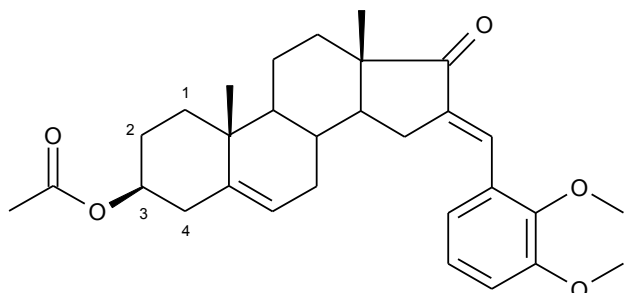
Як впливає з даних таблиць 2 і 3, запропоновані (1S, 2S)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулон та (1R, 2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-

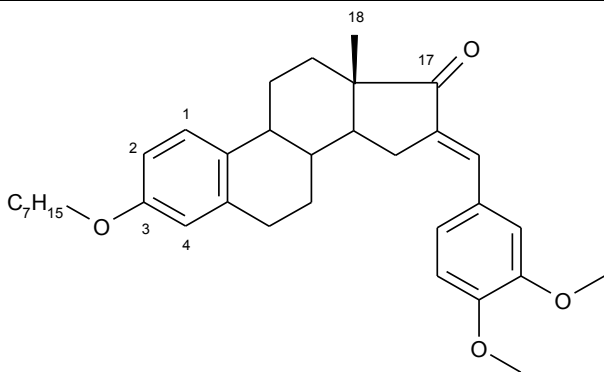
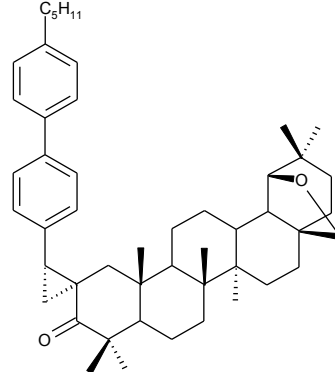
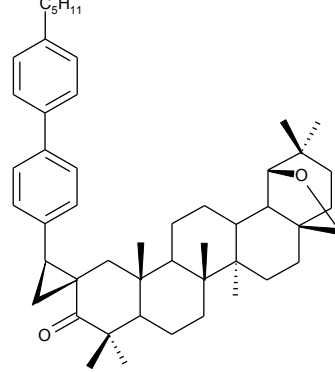
- спіроциклопропілалобетулон мають більшу закручуючу здатність порівняно з аналогами. При використанні нових хіральних домішок на відміну від аналогів одержуються РК суміші, здатні селективно відбивати світло при більш низьких концентраціях (3-6,7 % за масою), ніж аналоги (9-10 % за масою). Нові ХД у суміші з комерційними нематиками показують селективне відбиття світла від синього до червоного кольору, а також характеризуються високою розчинністю в нематиках, фазовою стабільністю самих сумішей, що засвідчує їх технологічні переваги.

Таблиця 1

ХД	Тпл, °C	Вихід, %	Молекулярна маса		ЯМР ¹ H спектр
			розрах.	знайд.	
	233-235	62	689	689	3,69 1H (д), 3,38 1H (д), 3,42 1H (с), 2,96 1H (т), 2,62 2H (т).
	115-116	28	689	689	3,78 1H (д), 3,44 1H (д), 3,51 1H (с), 2,81 1H (т), 2,66 2H (т).

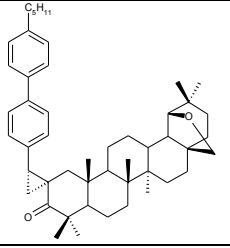
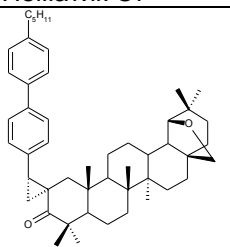
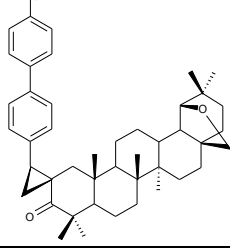
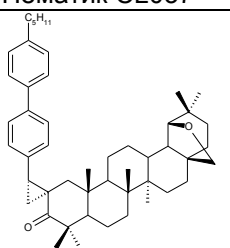
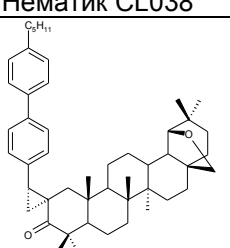
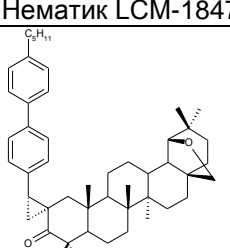
Таблиця 2

ХД	β (в 5СВ), мкм ⁻¹ мол. част. ⁻¹
	-60.0±1.0

	-58.3±1.8
	-174.3±0.9
	+122.5±3.0

Таблиця 3

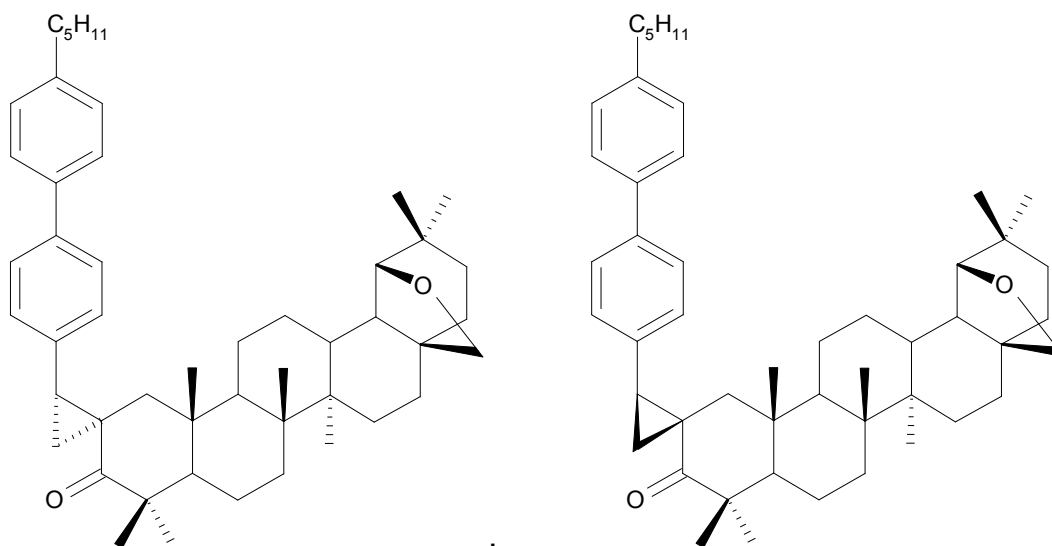
ХД	Закручуюча здатність ХД [*] , β (мкм ⁻¹ мас. част. ⁻¹) (при Т кімн.)	Концентрація ХД, С (% мас.)	Температура переходу холестерик - ізотропна рідина, T _{iso} (°C)	Максимум довжини хвилі селективного відбиття світла, λ _{max} ¹ (нм) / колір (при Т кімн.)	Температурний градієнт λ _{max} , dλ _{max} /dT (нм К ⁻¹)
1	2	3	4	5	6
Нематик РК-1289					
	31.5	9.7	47	482/зелено-синій (блакитний)	1.0
	-28.4	10.3	50	520/зелений	0.7

	-63.5±2.0	4.1	61.5	575/жовтий	1.4
Нематик C7					
	-62.5±2.0	5.1	59	514/зелений	0.3
	60.8 ±4.0	6.7	55	400/фіолетовий	0.5
Нематик CL037					
	-68.2±4.0	3.5	69	622/червоний	2.2
Нематик CL038					
	-60.0±4.0	4.7	69	475/синій	1.3
Нематик LCM-1847					
	-71.7±4.0	3.3	94	622/червоний	1.5
*) Значення закручуючої здатності приведено по модулю у випадках, де знак закручування не визначався.					

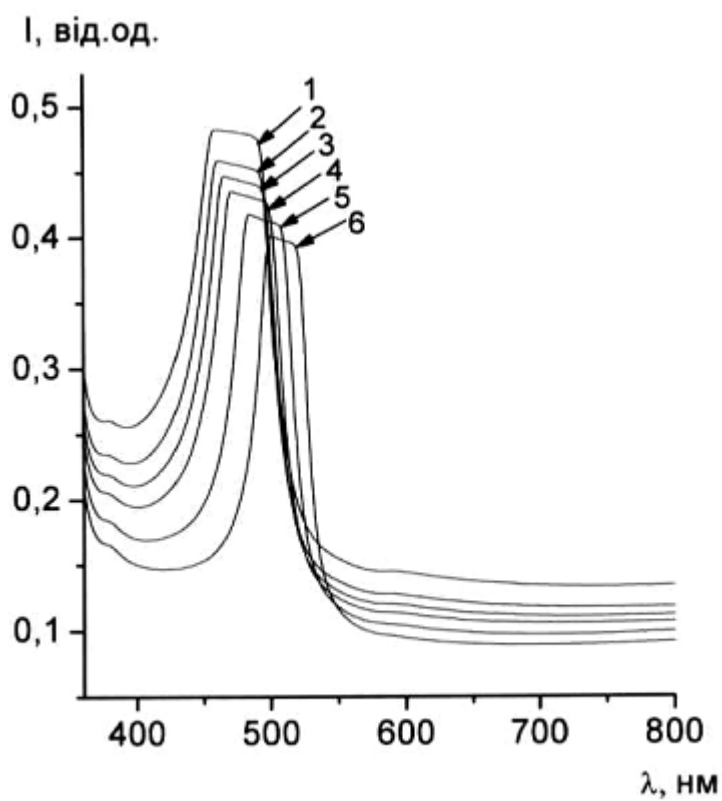
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

1. (1S,2S)- та (1R,2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулоні формули:



2. Хіральньо-нематична рідкокристалічна суміш, що містить нематичну матрицю та оптично активну хіральну добавку, яка **відрізняється** тим, що хіральною добавкою є (1S,2S)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулон або (1R,2R)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл]-2,2'-спіроциклопропілалобетулон за п. 1.



Фіг. 1

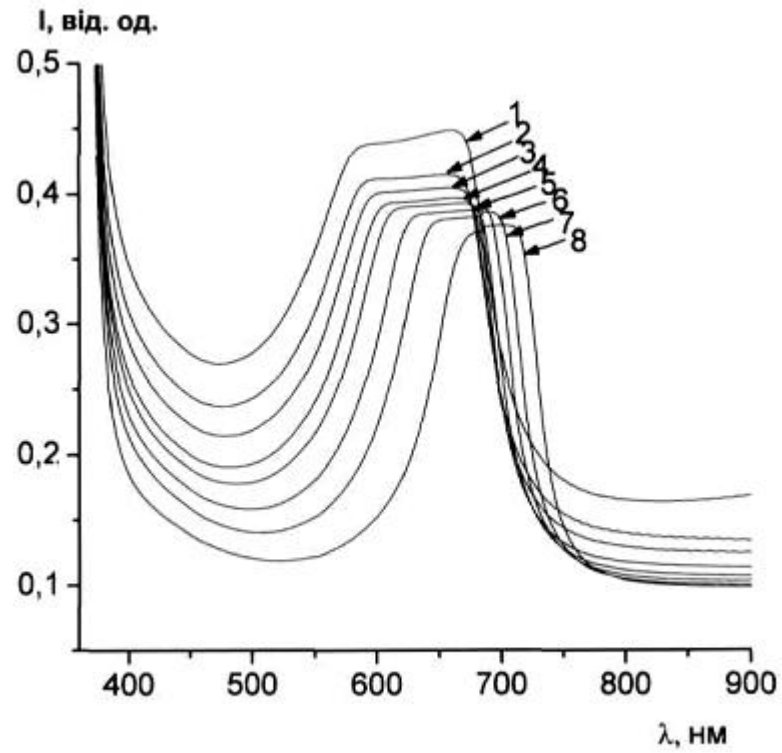


Fig. 2

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601