

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА

МИХАЙЛЕНКО ВАДИМ ВІКТОРОВИЧ

УДК [544.252.23+532.783]-022.532

**ХІРАЛЬНІ ДІЕСТЕРИ *n*-ТЕРФЕНІЛДИКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ І
ФТОРОВМІСНИХ СПИРТІВ ЯК ЕФЕКТИВНІ КОМПОНЕНТИ
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ З МАЛИМ КРОКОМ
НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО ГЕЛІКОЇДУ**

02.00.03 – органічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Ващенко Валерій Володимирович,
Гонконгський університет науки та технології,
запрошений фахівець кафедри електроніки та
комп'ютерної інженерії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Рошаль Олександр Давидович,
Харківський національний університет імені
В. Н. Каразіна МОН України,
завідувач відділу фізико-органічної хімії НДІ хімії;

доктор хімічних наук, доцент
Вретік Людмила Олександрівна,
Київський національний університет імені
Тараса Шевченка МОН України,
доцент кафедри хімії високомолекулярних сполук.

Захист відбудеться 18 лютого 2021 року о 16⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79)

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4)

Автореферат розісланий « 06 » січня 2021 року

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

Олександр КИРИЧЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Висока практична цінність рідкокристалічних (РК) матеріалів обумовлена реалізацією на їх основі низки електрооптичних ефектів, що дозволяє використовувати останні у пристроях відображення інформації, такі як світлоклапани та модулятори в оптоелектронних та телекомунікаційних пристроях і поляризаторах світла. Сучасні технологічні потреби вимагають від РК-робочого середовища надшвидкого перемикання (на рівні декількох мікросекунд). При цьому можливості вдосконалення характеристик найбільш поширених на сьогодні матеріалів на основі нематичних РК (час відгуку: 5–30 мс) наближаються до своєї природної межі і вже є майже вичерпаними. До того ж, стрімкий розвиток альтернативних дисплейних технологій, насамперед на органічних світлодіодах (OLED), вимагає пошуку та впровадження нових ефектів у РК та вдосконалення матеріалів. Перспективною альтернативою нематичним РК є сегнетоелектричні рідкокристалічні (СЕРК) матеріали, перш за все, завдяки їх швидкому перемикаю, від сотень до одиниць мікросекунд, за помірних (1,5–6 В) керуючих напруг.

З часу відкриття сегнетоелектричних властивостей в хіральных похилих смектичних РК найбільші зусилля було спрямовано на розробку та оптимізацію матеріалів для використання в ефекті стабілізованого поверхнею РК сегнетоелектрика (*Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal, SSFLC*), для якого принципово важливим є крок надмолекулярної спіралі (гелікоїда), значно більший за товщину РК комірки. Проте широкому практичному використанню ефекта SSFLC у дисплейних технологіях стала на заваді низка факторів, серед яких відносно невисокий оптичний контраст, недостатня шокостійкість при дотику екрана, труднощі реалізації шкали сірого, проблеми формування монодоменого бездефектного зразку РК на великій площині, у тому числі через надто малу товщину РК комірки (<2 мкм), тощо.

Результатом поглиблення фізичних уявлень про властивості СЕРК стала розробка низки інших електрооптичних ефектів, у першу чергу – ефекта деформації гелікоїдальної структури РК сегнетоелектрика (*Deformed Helix Ferroelectric Liquid Crystal, DHFLC*), в якому крок гелікоїда має бути значно меншим, ніж товщина РК комірки. Оптичне перемикання у DHFLC вимагає лише часткового розкручування гелікоїда. Частина проблем, притаманних SSFLC (шкала сірого, шокостійкість), у DHFLC не існує. Але, з боку хімії матеріалів, однією з головних перешкод для широкого впровадження приладів, які працюють на ефектах деформації спіралі, протягом багатьох років було те, що відомі хіральні компоненти забезпечували, у найкращому випадку, формування гелікоїда з кроком 300–500 нм. Це, по-перше, не дозволяло досягти високого контрастного відношення електрооптичних елементів через дифракцію у видимому діапазоні, і, по-друге, робило неможливим суттєве підвищення швидкодії через значну залежність часу відгуку в ефекті DHFLC від кроку гелікоїда ($\tau \sim p_0^2$).

Принципова можливість подолання цієї перепони з'явилася після того, як у ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАНУ був отриманий хіральний фторовмісний діестер *n*-терфенілдикарбонової кислоти, який за сукупністю параметрів у СЕРК композиті значно перевищує нефторовані аналоги. Зокрема, у

новому матеріалі селективне відбиття світла зсувалося в ультрафіолетовий діапазон, що відповідає кроку гелікоїда на рівні 300–350 нм. Як буде показано у цій роботі, для повної реалізації можливостей DHFLC, крок гелікоїда має бути меншим за 100–110 нм, фактично — знаходитися у нанометровому діапазоні.

Однак, у зв'язку з вищезгаданою спрямованістю розробок більшості СЕРК матеріалів на досягнення якомога більших значень кроку гелікоїда, зв'язки «структура-властивості» щодо індукування хіральними сполуками у похилій смектичній мезофазі щільної спіралі практично не вивчалися. Тому дослідження цих зв'язків є актуальним питанням як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах.

Таким чином, існує потреба у створенні наукових основ розробки хіральних смектичних наноструктурованих рідкокристалічних матеріалів, в яких розміри електрокерованих просторових неоднорідностей набагато менші за довжину хвилі видимого світла, в ідеальному випадку — менше, ніж 100 нм.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота є складовою частиною планових досліджень ДНУ «НТК Інститут монокристалів» НАНУ у галузі розробки, синтезу та дослідження РК матеріалів: «Розробка нових хіральних фторорганічних сполук як ключових компонентів рідкокристалічного середовища для нової генерації дисплеїв та фотонних пристроїв», 2012–2016 рр. № д/р 0112U002186; «Вплив молекулярної структури хіральних компонентів на деякі практично важливі характеристики індукованих сегнетоелектричних рідких кристалів», 2017–2018 рр. № д/р 0117U001684; «Розробка принципів керування фазовим складом сегнетоелектричних рідкокристалічних матеріалів з малим кроком спіралі», 2017 р. № д/р 0117U001282; «Пошук шляхів підвищення закручуючої здатності хіральних компонентів сегнетоелектричних рідкокристалічних матеріалів», 2018 р. № д/р 0118U000755. (В наведених проектах здобувач був виконавцем)

Мета і завдання дослідження. Головна мета роботи полягає у розробці нових фторовмісних хіральних сполук, здатних до індукування у СЕРК матрицях надмолекулярного гелікоїда з нанорозмірним кроком спіралі та у встановленні закономірностей впливу структури хіральних компонентів на властивості індукованих СЕРК.

Досягнення цієї мети передбачає вирішення наступних задач:

- дизайн структури органічних сполук - перспективних ефективних хіральних компонентів СЕРК матеріалів з нанорозмірним кроком надмолекулярного гелікоїда;
- розробка методу синтезу хіральних 1,1,1-трифторалканолів з високою енантіомерною чистотою, та розробка методу контролю енантіомерної чистоти отриманих хіральних спиртів;
- синтез систематичного ряду гомологічних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифтороалкан-2-олів;
- розробка методів синтезу діастереомерних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти, термінальні замісники яких одночасно містять 1,1,1-трифтороалкан-2-ольні та лактатний фрагменти;

- приготування модельних СЕРК матеріалів, дослідження їх макроскопічних властивостей (фазового стану, кроку гелікоїда тощо) і дослідження зв'язку між властивостями матеріалів і молекулярною будовою хіральних компонентів, зокрема, ефекту наявності фторовмісних фрагментів біля хірального центра;
- визначення перспектив практичного застосування нових хіральних компонентів, висвітлення напрямків подальшої роботи.

Об'єкти дослідження: залежність макроскопічних властивостей, у першу чергу, кроку гелікоїда індукованих СЕРК матеріалів від молекулярної будови хіральних компонентів; енантіоселективний синтез вторинних спиртів, каталізоване паладієм *O*-дебензилювання естерів, подвійна реакція кроссполучення Судзукі у міцелярному середовищі; дериватизуючі реагенти; спосіб визначення енантіомерної чистоти хіральних вторинних спиртів.

Предмет дослідження: симетричні дієстери *n*-терфенілдикарбонової кислоти і хіральних спиртів з варійованою молекулярною будовою, закручуюча здатність хіральних компонентів індукованих СЕРК і макроскопічні властивості СЕРК матеріалів з малим кроком гелікоїда.

Методи дослідження: органічний синтез, високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ), газова хроматографія з полум'яно-іонізаційною (ГХ-ПІД) та мас-спектрометричною (ГХ-МС) детекцією, УФ- і ЯМР- спектроскопія, політермічна поляризаційна мікроскопія (ППМ), диференційна сканувальна калориметрія (ДСК), поляриметрія, електрооптичні методи вимірювання властивостей СЕРК.

Наукова новизна роботи:

- синтезовано систематичні ряди симетричних хіральних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти з 1,1,1-трифтороалкан-2-олами або 2,2,2-трифторо-1-*n*-толїл-етанолом та досліджено їх властивості як хіральних компонентів СЕРК;
- розроблено спосіб синтезу симетричних хіральних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти, молекули яких містять сукупність (*S*)-лактатних і (*R*) або (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-ольних фрагментів, порівняно альтернативні синтетичні підходи, отримано систематичний ряд таких сполук, досліджено їх властивості як хіральних компонентів СЕРК;
- хроматографічними методами енантіомерної чистоти визначено важливі інтемедіати вторинних фторовмісних спиртів; запропоновано *l*-ментилфталат як ефективний дериватизуючий реагент;
- запропоновано отримання (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-олів шляхом надлишкової конверсії вихідних хлороацетатних естерів в умовах ферментативного гідролізу;
- показано, що на відміну від холестеричних РК матеріалів, заміщення термінального алкільного фрагменту біля хірального центру більш поляризованим арильним замісником при переході від 1,1,1-трифтороалкан-2-ольного дієстеру *n*-терфенілдикарбонової кислоти до 2,2,2-трифторо-1-*n*-толїл-етанольного похідної не веде до збільшення закручуючої здатності у смектичному C^* РК;
- показано, що для (*R,S*)-діастереомерних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти, у молекулах яких поєднані лактатні і 1,1,1-трифтороалкан-2-ольні

фрагменти, закручуюча здатність в індукованому смектичному C^* РК нелінійно залежить від концентрації, при цьому вищі гомологи цього ряду майже вдвічі перевищують суто трифторалканольні похідні за цим параметром.

Практичне значення отриманих результатів. Запропоновано ефективний дериватизуючий реагент для визначення співвідношення енантіомерів хіральних вторинних фторовмісних спиртів і з використанням цього реагенту розроблено способи одержання (*R*)- та (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-олів з високою енантіомерною чистотою; отримані дані щодо впливу молекулярної структури хіральних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти на властивості СЕРК з малим кроком гелікоїда, що відкриває шлях до розширення асортименту хіральних компонентів з різним впливом на практично значущі характеристики матеріалу; з використанням нових хіральних сполук розроблено СЕРК матеріали з широким робочим інтервалом температура, високою оптичною якістю електрооптичної комірки, високим оптичним контрастом та електрооптичним відгуком на два порядки швидшим за сучасні нематичні РК; запропоновано ефективний спосіб отримання обох енантіомерів трифторомолочної кислоти – хіральних напівпродуктів до перспективних компонентів СЕРК через тандемне розділення її рацемату.

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні синтетичної частини роботи, встановленні структур отриманих продуктів, вивченні фазових та оптичних властивостей нових СЕРК матеріалів. Здобувач приймав участь у постановці задачі і виборі методів дослідження, узагальненні результатів роботи, формулюванні висновків і підготовці матеріалів до публікації. Автор щиро вдячний Кривошию О. І. за цінні зауваження та корисні поради під час виконання та підготовки роботи. Проведення ГХ-МС аналізів виконано спільно з Ващенко О. В., Власенко Г. С. і Єдаменко Д. В.; реєстрація спектрів ^1H ЯМР виконана спільно з Мусатовим В. І.; проведення аналізів методом ДСК виконано спільно з Ващенко О. В.; дослідження сегнетоелектричних властивостей композицій цільових на основі сполук проведено спільно з Федоряком О. П., Поповою К. В., Гамзаєвою С. А., Сріваставою А. К., Свамінатаном В. та Дж. Сану.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи були оприлюднені на конференціях-конкурсах наукових робіт молодих вчених ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України (2013, 2015, 2017), XXV міжнародній конференції «International Liquid Crystal Conference» (Ірландія, Дублін, 2014), V міжнародній конференції «Nanotechnology and nanomaterials» (Україна, Львів, 2016), XVI міжнародній конференції «International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals» (Китай, Гонконг, 2017).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 10 наукових робіт, у тому числі 4 статті у періодичних наукових виданнях інших держав, що входять до наукометричної бази Scopus, 3 патенти України на винахід та 3 тези доповідей у збірках матеріалів міжнародних конференцій.

Структура и обсяг роботи. Дисертація викладена на 184 сторінках і складається зі вступу, шістьох розділів, висновків, списку використаних джерел (160 найменування); містить 16 схем, 75 рисунків та 18 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення результатів.

Перший розділ присвячено аналізу наукової літератури. Наведено огляд РК фаз, що формуються органічними сполуками, їх практично важливих характеристик. Описані методи створення СЕРК матеріалів і електрооптичні ефекти в них, проаналізовано літературні дані щодо впливу молекулярної будови хіральних органічних сполук на їх здатність індукувати гелікоїдалне впорядкування у смектичних-С РК. Виходячи з сучасних практичних вимог, сформульовані критерії придатності хіральних органічних сполук для практичного використання у СЕРК матеріалах з щільним кроком гелікоїда:

- висока *закручуюча здатність* ($33, \beta$), яка визначається рівнянням (1):

$$1/p_0 = \beta C, \quad (1)$$

де p_0 – крок індукованого гелікоїда, C – концентрація хіральної сполуки (*хірального компонента*, ХК). 33 має бути не менше 60 мкм^{-1} ;

- ефективне індукування *спонтанної поляризації* (P_s) в СЕРК на рівні більше ніж 150 нКл/см^2 у готовому композиті.

У **другому розділі** описано дизайн структури цільових сполук.

Спираючись на деякі знайдені в літературі закономірності, сформульовано основні фактори, які можуть впливати на ефективність ХК при використанні у СЕРК матеріалах з щільним кроком гелікоїда:

- 1) наявність в молекулах ХК двох гнучких *полярних хіральних* груп, розділених *n*-терфенільним фрагментом, які здатні до передачі крутного моменту одночасно на обидва суміжні смектичні шари, що подвоює ефективність закручування;
- 2) наявність в молекулах ХК полярних трифторометильних груп при хіральних центрах, у порівнянні з нефторованими попередниками, може дати підвищення P_s отже, сприяти зростанню 33 , ймовірно, через посилення передачі крутного моменту між суміжними смектичними шарами за рахунок взаємодії між векторами P_s ;
- 3) наявність в молекулах ХК гнучких термінальних алкільних замісників та їх довжина можуть чинити вплив на 33 через посилення взаємодій між молекулами у суміжних смектичних шарах;
- 4) заміщення термінального алкільного фрагмента біля хірального центру молекул ХК більш поляризованим арильним замісником;
- 5) введення до молекул ХК біфункціонального лактатного фрагмента, наявність якого може створювати додатковий внесок у здатність ХК як до закручування, так і до індукування високої спонтанної поляризації.

У ролі ХК, що поєднують перші три фактори, були обрані гомологи хіральних сполук ряду **1** (рис. 1). Вплив поляризованості замісників біля хірального центру буде досліджено на прикладі сполуки **2**, а сполучення у молекулах ХК лактатного та 1,1,1-трифтороалкан-2-ольного фрагментів – з діастереомерними сполуками **3**.

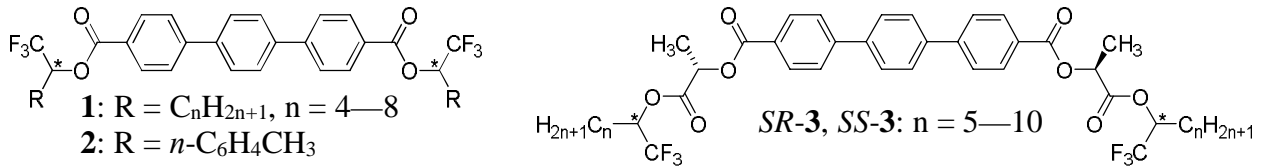


Рис. 1 Структури цільових сполук

У третьому розділі описано синтез цільових сполук 1—3, а також новий спосіб встановлення енантімерної чистоти хіральних вторинних спиртів.

Ключовими хіральними напівпродуктами для синтезу сполук 1—3 є відповідні фторовмісні спирти 4, 5 (рис. 2), які були одержані у рацемічній формі з естерів трифторооцтової кислоти 6 і відповідних алкіл- та арилмагнійбромідів 7 (схема 1).

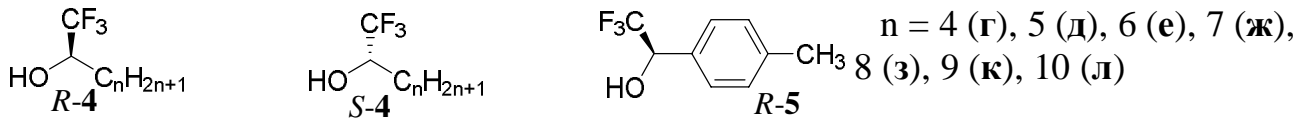


Рис. 2 Структури ключових хіральних напівпродуктів

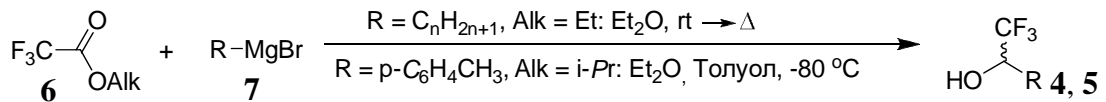


Схема 1

Енантімерні спирти R-4, R-5 одержували шляхом ферментативного гідролізу хлороацетатів 8 з подальшим фракціонуванням суміші R-4 або R-5 і відповідної суміші хлороацетатів S-8/R-8, збагаченої (S)-енантімером (схема 2). Абсолютну конфігурацію спирту R-5, *вперше* отриманого цим шляхом, було встановлено порівнянням знаку його питомого оптичного обертання з літературними даними.

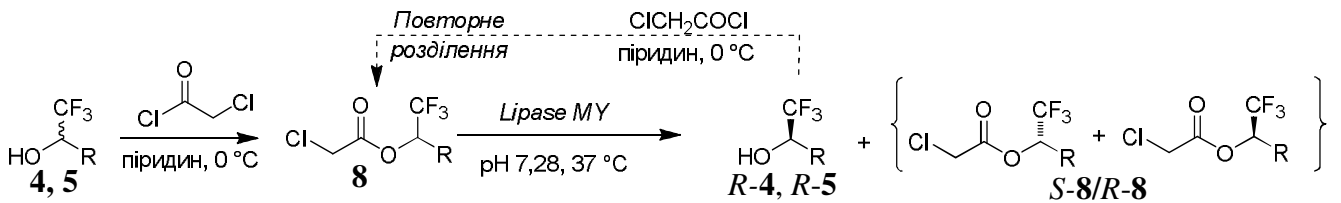


Схема 2

Оскільки хіральні сполуки R-4, R-5 мають синтетичне походження, існує потреба в контролі їх енантімерної чистоти. Простим та надійним способом такого контролю є дериватизація суміші енантімерних спиртів хіральним *дериватизуючим реагентом* з наступним аналізом отриманої суміші діастереомерних естерів методами вискоєфективної рідинної (ВЕРХ) та газової (ГХ) хроматографії.

Відомими дериватизуючими реагентами для спиртів 4 є сполуки 9 (рис. 3), проте їх широке використання обмежено високою ціною. Тому нами були досліджені більш доступні хіральні сполуки, а саме похідні природних амінокислот 10—12 і *l*-ментилфталат (13).

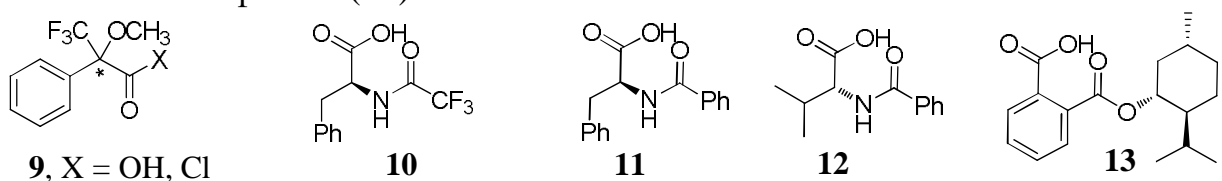


Рис. 3 Структури перспективних хіральних дериватизуючих реагентів 9—13

Відбір найефективнішого серед них було зроблено шляхом порівняння відповідних коефіцієнтів розділення (R_S) та діастереомерних відношень (R/S) в аналізі дериватів **14** (отриманих згідно зі схемою 3) методами ВЕРХ та ГХ (таблиця 1).



Схема 3

Виявилось, що всі похідні амінокислот (**10—12**) не придатні як дериватизуючі агенти: ми не знайшли умов розділення утворюваних ними сумішей **14** методами ВЕРХ та ГХ (таблиця 1). Навпаки, *l*-ментилфталат (**13**) є суттєво ефективнішим: при аналізі рацематів **4, 5** були отримані задовільні (суміші **4г, 4д**) або навіть високі (суміші **4е, 4ж, 5**) значення R_S ; надійно визначати вміст мінорного енантіомера можна на рівні 0.25 %. Також було встановлено, що дериватизація рацемічної суміші **4е** з використанням відомої (*R*)-енантіомерної кислоти **9**, хоча й дає більш повне розділення, але відтворювано завищує вміст спирту *R-4е* (таблиця 1, п. 1).

Таблиця 1

Дериватизація та аналіз *rac-4, 5* за допомогою дериватизуючих реагентів **9–13**

№	Дериватизуючий реагент	Спирт	ВЕРХ		ГХ	
			R_S	R/S	R_S	R/S
1	9	<i>rac-4е</i>	–	–	2,30	72:28
2	10	<i>rac-4е</i>	0	–	0	–
3	11	<i>rac-4е</i>	0	–	0	–
4	12	<i>rac-4е</i>	0	–	0	–
5	13	<i>rac-4г</i>	1,40	49:51	1,20	51:49
6	13	<i>rac-4д</i>	1,84	51:49	1,29	49:51
7	13	<i>rac-4е</i>	2,39	49:51	1,38	49:51
8	13	<i>rac-4ж</i>	2,53	50:50	1,32	50:50
9	13	<i>rac-5</i>	3,18	50:50	1,81	50:50

Розроблений спосіб встановлення енантіомерної чистоти з використанням сполуки **13** був задіяний для аналізу (*R*)-енантіомерних спиртів: *R-4, R-5* (таблиця 2).

Під дією ліпази з естерів **8** (схема 2) переважно утворюються спирти *R-4*, проте їх енантіомерна чистота у деяких випадках (92—96 %) недостатня для подальшого використання. Шляхом повторної естерифікації/гідролізу сполук *R-4* (див. схему 2), вдалося значно збагатити спирти *R-4* на (*R*)-енантіомер (пп. 1, 3, 5). Індивідуальні (*S*)-енантіомери *S-4* були одержані омиленням естерів *S-8* (схема 4), які, у свою чергу отримували з суміші хлороацетатів *S-8/R-8* після вилучення *R-4* за схемою 2, шляхом повторного розщеплення ліпазою (задля повного видалення залишків естеру *R-8*).

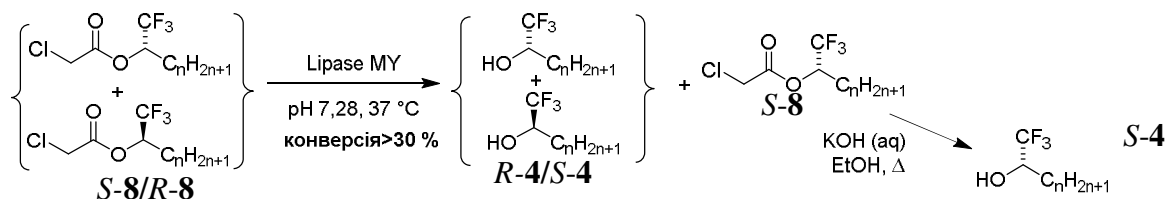


Схема 4

Властивості енантімерних спиртів 4, 5

№	Сполука	Чистота, за даними ГХ, %	Вихід, %	$[\alpha]_D^{25}$, °	Енантімерний надлишок, %	
					ВЕРХ	ГХ
1	<i>R</i> -4г	99,8	75	+27,0	99,8	>99,5
2	<i>S</i> -4г	99,1	27	-29,1	>99,5	>99,5
3	<i>R</i> -4д	99,4	83	+26,5	99,2	99,4
4	<i>S</i> -4д	99,4	22	-30,3	>99,5	>99,5
5	<i>R</i> -4е	99,7	60	+25,0	>99,5	>99,5
6	<i>S</i> -4е	99,0	29	-28,0	>99,5	>99,5
7	<i>R</i> -4ж	99,6	78	+25,1	96,2	96,0
8	<i>S</i> -4ж	99,6	25	-28,2	>99,5	>99,5
9	<i>R</i> -4з	97,8	61	+25,0	—	94,0
10	<i>R</i> -4к	98,8	74	+23,0	—	99,4
11	<i>R</i> -4л	78,8	41	+22,5	—	95,4
12	<i>R</i> -5	90,4	77	-31,8	44,0	—

Цільові сполуки **1**, **2** були синтезовані з використанням хіральних спиртів **4**, **5** за шляхом **A** (схема 5), виходячи з *n*-терфенілу (**15**).

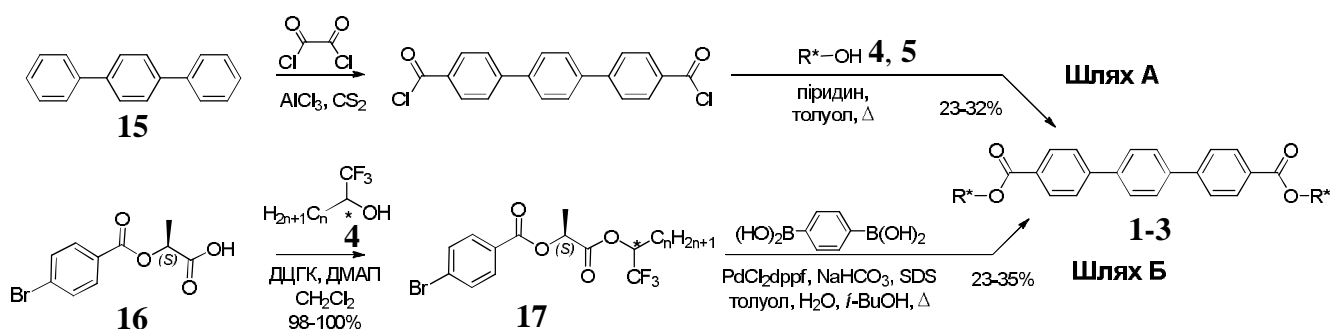


Схема 5

Спирт **19** (схема б), необхідний для синтезу сполуки **3** у такий же спосіб (за шляхом **A**, схема 5) не вдається одержати ані шляхом переестерифікації етиллактату **17** (M=Et) або естерифікації солей молочної кислоти **17** (M=Ca) спиртами **4**, ані через бензильний або силільний захист спиртового гідроксилу **17** (M=Et) з подальшою функціоналізацією карбоксильної групи: бензильний захист не вдається зняти з гідроксильної групи естеру **18** каталітичним гідрогенолізом навіть при підвищеному тиску водню, а десиліювання відповідних TBDMS-похідних відбувається з утворенням багатокомпонентних сумішей продуктів реакції.

Отже, ми були змушені задіяти альтернативну стратегію синтезу цільових сполук **3** (схема 5, шлях Б), яка полягала у збірці терфенільного фрагмента на останній стадії крос-сполученням в умовах реакції Судзукі. Необхідна на цьому шляху кислота **16** була отримана за схемою б через бензильний захист карбоксильної групи в лактаті **17** (M=Et) з подальшою функціоналізацією спиртового гідроксилу. Варто зазначити, що дебензилування сполуки **20** не йде у типових умовах каталітичного гідрогенолізу в етилацетаті. При використанні метанолу реакційна суміш стає кислою; за даними ВЕРХ та мас-спектрометрії в ній переважає продукт **21**, який, імовірно, утворюється

ХК ряду **1** є відносно низько-плавкими сполуками, що має сприяти їх високій розчинності в СЕРК матрицях. Деякі сполуки ряду **3** (*SR-3д-ж*), завдяки подовженій анізотропній формі молекул, виявили власний монотропний мезоморфізм, що дозволяє очікувати від ХК **1** і **3** відсутності значного негативного впливу на фазові переходи СЕРК матеріалів, принаймні, на важливу SmC^* фазу.

Дійсно, в сумішах ХК **1**/матриця **22** температури переходу в SmC^* фазу мало відрізняються від індивідуальної матриці **22** (рис. 5а-б).

Видно, що з подовженням термінальних замісників в молекулах ХК **1** спостерігається тенденція до зниження $T_{пл}$ композицій з РК матрицею **22**, і, починаючи зі сполуки **1e** ($n=6$) та при концентраціях більше 20 мол. % $T_{пл}$ сумішей нижчі за кімнатну температуру.

Подібно до алкільних аналогів **1**, ХК **2** майже не впливає на верхню межу існування SmC^* фази. Проте, на відміну від ряду **1**, ХК **2** (рис. 6) утворює досить широку блакитну фазу (BP). Утворення блакитної фази навіть при малих концентраціях ХК **2** свідчить про значно більшу закручуючу здатність ХК **2** ніж сполук типу **1** у фазах саме нематичного типу. Що більш важливо, для усіх досліджених концентрацій ХК **2** нижче SmC^* утворюється досить термостабільна тверда фаза з $T_{пл}$ більше 60 °С, яка є вищою, ніж у всіх складових — як матриці **22**, так і ХК. Це вказує або на формування стабільних комплексів (**2/22**), або на утворення більш впорядкованої мезофази і фактично перешкоджає практичному використанню ХК **2**.

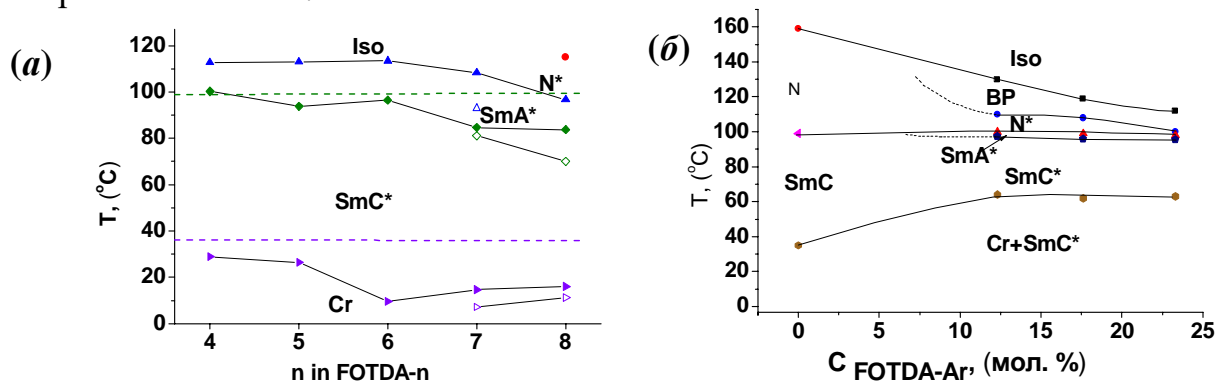


Рис. 5 Залежності температур фазових переходів від довжини термінальних алкільних ланцюгів сполук **1** в їх концентраціях ~25 мол. % та 33 мол. % (заповнені та порожні символи відповідно) у матриці **22** (а). Фазова діаграма композицій сполуки **2** у РК матриці **22** (б). Пунктирними лініями відображено перехід до SmC^* та $T_{пл}$, відповідно, для РК **22**

Сполуки ряду *SR-3д-л* та *SS-3е* в матриці **22** проявляють властивості подібні до ХК типу **1**, - відсутність розвпорядковуючого впливу на SmC^* фазу. Однак, на відміну від ХК **1**, у зразках зі сполуками *SR-3д-л* похилі фази виявляють текстури, характерні для *feri-* (SmC^*_{FI}) та *антисегнетоелектричної* (SmC^*_A) фаз. Електрооптичні дослідження на прикладі сумішей з *SR-3е* підтвердили, що за концентрацій ХК вище за 14 мол. % в сумішах дійсно виникають ознаки SmC^*_{FI} (22 мол. %) та SmC^*_A (29 мол. %) мезофаз. Щодо *SS*-діастереомерів, на прикладі сполуки *SS-3е* електрооптичні дослідження не виявили скільки-небудь практично значущих властивостей, отже в цій роботі вивчення інших гомологів *SS*-ряду було визнано за недоцільне.

Властивості гелікоїдального надмолекулярного впорядкування. Крок гелікоїда (p_0) в індукованих SmC* і N* мезофазах розраховували з довжин хвилі максимумів селективного відбиття світла λ_{\max} за рівнянням (2a) у разі нормального і за рівнянням (2б) тільки для SmC* фази при похилому падінні світла:

$$p_0 = \lambda_{\max}/n \quad (2a) \qquad p_0 = \lambda_{\max}/2n, \quad (2б)$$

де λ_{\max} – положення максимуму довжини хвилі селективного відбиття світла; n – середній показник заломлення світла, який для РК 22 приблизно дорівнює 1,6.

Типовий вид залежностей λ_{\max} від температури наведений на рис. 6а-б.

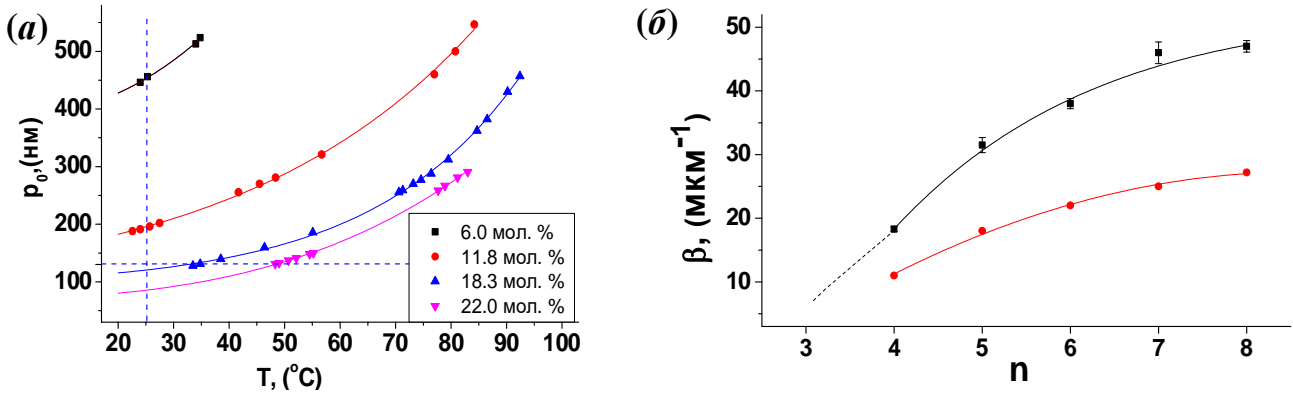
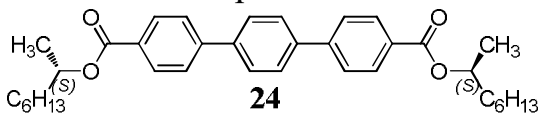


Рис. 6 (а) Температурні залежності кроку гелікоїда для композитів 1ж/22. Горизонтальна пунктирна лінія відповідає значенням p_0 , при яких селективне відбиття світла більше не спостерігається. Вертикальна пунктирна лінія при 25 °С вказує значення p_0 , взяті для обчислення ЗЗ. (б) Залежність ЗЗ від довжини термінальних алкільних ланцюгів у гомологічному ряду 1г–3 ($n = 4-8$) в біфенілпіримідиновій 22 (■) та фенілпіримідиновій 23 (●) РК матрицях

Закручуючу здатність цільових ХК визначали як кутовий коефіцієнт в лінійній області залежності зворотнього кроку гелікоїда (ступеня закручування) від концентрації ХК за рівнянням (1). Для порівняння в аналогічних умовах була оцінена ЗЗ їх нефторованого аналога, відомої сполуки 24, див. табл. 3.

При дослідженні температурних залежностей p_0 сумішей з ХК 1 та 2 у РК матриці 22 при різних концентраціях було виявлено що для сполук 1е–з селективне відбиття світла не спостерігається у видимій області при 25 °С, вже починаючи з помірних концентрацій (близько 17 мол. %).

З таблиці 3 видно, що в ряду 1г–з (пп. 2–6) ЗЗ значно зростає у SmC* із подовженням термінальних замісників в обох РК матрицях. Поступове зростання



ЗЗ у ряду 1г–з виходить на насичення для естерів 1ж і 1з. Порівняння закручуючої здатності ХК 24е з його фторованим аналогом

Таблиця 3

Закручуюча здатність (β) сполук 1г–з, 2, 24е у РК матрицях 22, 23

№	ХК	n або Ar	β , мкм ⁻¹		
			Матриця		
			22		23
			N*	SmC*	SmC*
1	S-24е	6	—	+22	—
2	R-1г	4	<< 8	-18	-11
3	R-1д	5		-32	-18
4	R-1е	6		-36	-22
5	R-1ж	7		-46	-25
6	R-1з	8		-47	-27
7	R-2	n-C ₆ H ₄ CH ₃	31	-29	-19

1e (п. 1 та 4) в ідентичних умовах свідчить про те, що заміна CH_3 групи біля хіральних центрів на полярну CF_3 дійсно приводить до значного збільшення β , імовірно, через диполь-квадрупольну взаємодію векторів P_s .

Однак, значна залежність ЗЗ від довжини термінальних алкільних замісників за умови незмінності дипольного моменту, обумовленого трифторометильними групами, може свідчити про те, що перенос крутного моменту від шару до шару, за рахунок якого утворюється надмолекулярний гелікоїд, може відбуватись і альтернативним шляхом: через міжшарову взаємодію термінальних алкільних ланцюгів хіральних молекул (рис. 7).

Значення ЗЗ сполуки **2** в SmC^* фазі (таблиця 4, п. 7) досить низьке, приблизно на рівні 5-го гомологу **1d**. І при цьому у високотемпературній фазі N^* ЗЗ сполуки **2** щонайменше у 4 рази перевищує значення для сполук **1g–z** (пп. 2–6). Отже, заміщення термінального алкільного фрагмента біля хірального центру більш поляризованим арильним замісником мало впливає на ЗЗ у SmC^* , хоча й очікувано збільшує закручуючу здатність в N^* фазі.

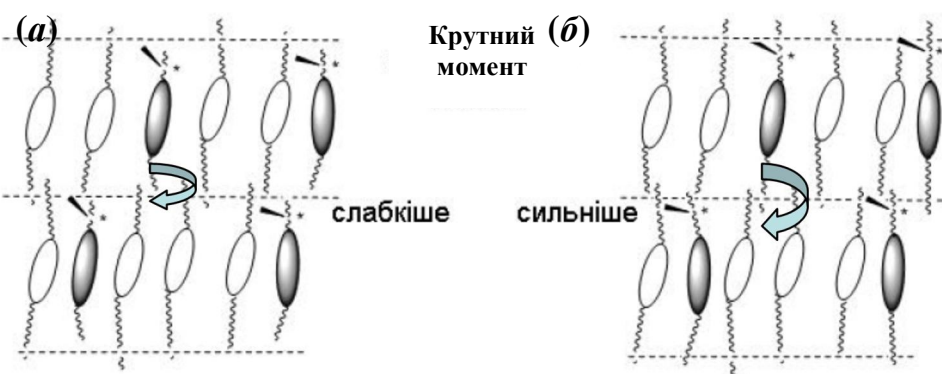


Рис. 7 Схематичне зображення відмінностей переносу крутного моменту молекулами ХК, яких містять відносно короткі (а) та довгі (б) термінальні ланцюги

В сполуках ряду *SR-3* була знайдена суттєва нелінійність закручування ($1/p_0$) від концентрації ХК (рис. 8а). Наведені дані для найбільш детально вивченої сполуки *SR-3e* у матриці **22**. Для порівняння на рис. 8б приведені залежності тих же параметрів для композитів **1e/22**.

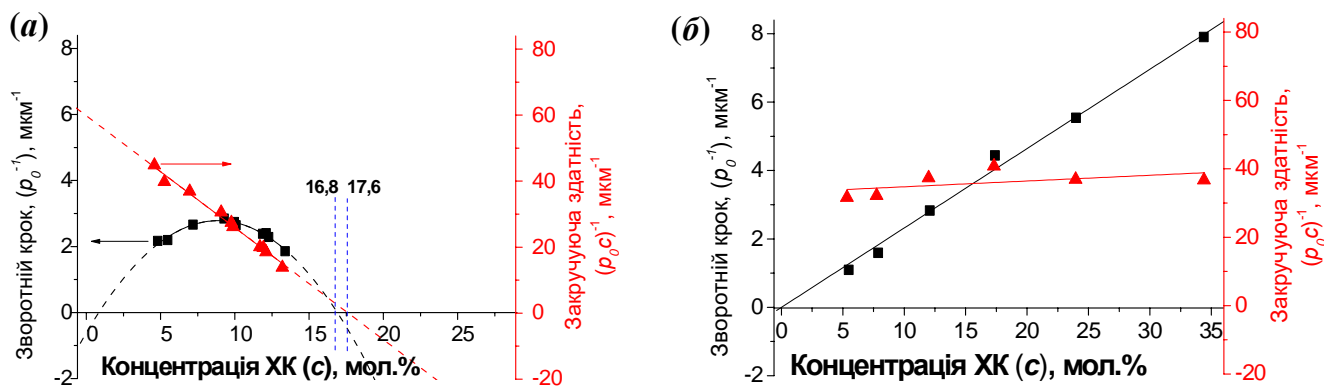


Рис. 8 Залежність зворотнього кроку (■) та ЗЗ (▲) в композитах на основі матриці **22** та ХК *SR-3e* (а) та **1e** (б)

Таку відмінність у закручуванні між ХК **1** та **SR-3** можна пояснити індукцією в матриці **22** сполуками **SR-3** спочатку фері- та зі зростанням їх концентрації й антисегнетоелектричної фаз. На сьогодні прийнято вважати, що в цих фазах, коли вони утворені однаковими компонентами, знаки закручування протилежні. В літературі описані приклади зміни знаку закручування з температурою для сполук або композитів, які мають фазові послідовності такого типу: $\dots \rightarrow \text{SmC}^* \rightarrow \dots \rightarrow \text{SmC}_A^* \rightarrow \dots$

Отже, у нашому випадку, із зростанням долі ХК типу **SR-3**, найбільш імовірно посилюються два протилежних явища щодо закручування: 1) зростає ступінь закручування системи, та 2) індукується антиклинна фаза, при переході до якої зі SmC^* фази закручування мало б змінити знак. Відомо, що передпереходні явища, вплив SmC_A^* на закручування в SmC^* , можуть розповсюджуватися далеко за межі антиклинної фази. Таким чином можна пояснити поступове розкручування гелікоїда в SmC^* при збільшенні концентрації ХК. Як видно з рис. 8а, інверсія знаку закручування мала б бути при 16.8—17.6 мол. % ХК. Проте виміряти селективне відбиття світла вдається тільки до концентрацій ХК 13.4 мол. %, а далі вибудувати гометоропний зразок, необхідний для спостереження селективного відбиття світла, не вдається через відтворювану текстурну нестійкість зразків. Непряме підтвердження інверсії було отримано з електрооптичних досліджень, в яких для композиту з 18,6 мол. % сполуки **SR-3e** спостерігався звичайний ефект SSFLC, можливий тільки при $p_0 \gg d$ (товщини комірки), а надалі, вже при концентраціях 24 та 29 мол. % є ознаки ефекту деформації спіралі, для чого p_0 повинен бути $< d$ (тобто, знову малим).

Подальші дослідження ЗЗ в сполуках ряду **3** вимагають достовірного визначення «клинності» індукованих ними РК фаз, для чого необхідні масштабні електрооптичні дослідження. До того ж, на сьогодні немає єдиної точки зору на спосіб перерахунку λ_{max} селективного відбиття світла у p_0 в SmC_A^* . Отже, навіть за наявності даних щодо λ_{max} для сполук **SR-3**, оцінити p_0 та ЗЗ цих речовин можна лише у вузькій області лінійної залежності ступені закручування від концентрації. Але можна впевнено стверджувати, що ЗЗ в ряду **SR-3** є досить велика і, як і в ряду **1**, зростає з подовженням термінальних алкільних замісників. Так, повний зсув паразитного розсіювання світла до УФ-діапазону у широкому інтервалі температур можна досягти вже при концентраціях ХК **SR-3к** або **SR-3л** в матриці **22** на рівні 12 мол. %, що майже вдвічі нижче, ніж зі сполуками **1**.

П'ятий розділ присвячено тестуванню нових хіральных компонентів на предмет їх практичного застосування в електрооптичних приладах та висвітленню перспектив подальшого вдосконалення ХК.

Електрооптичне тестування нових хіральных компонентів. Визначені основні сегнетоелектричні характеристики матеріалів, що містять цільові ХК. Вивченням оптичного і діелектричного гістерезису, а також токів переполяризації для типових сумішей **1** та **SR-3e** у РК **22** було підтверджено індукування саме сінклінної (SmC^*) мезофази сполуками **1** та антиклинних (SmC_{FI}^* і SmC_A^*) – сполукою **SR-3e**.

На основі даних досліджень температурних залежностей практично значущих параметрів (P_s , кута нахилу молекул у смектичних шарах (θ), обертальної в'язкості (γ_ϕ) і часу електрооптичного відгуку ($\Delta\tau_r$)) було показано, що в ряду ХК **1г-3**,

найбільш перспективними є вищі гомологи, тобто сполуки **1ж** та **1з**. З використанням цих сполук були створені матеріали, які проявляють майже бездефектне впорядкування молекул в електрооптичних комірках (оптична якість отриманих DHFLC-комірок співставна з комерційними аналогами на основі нематичних РК), що дає дуже добре контрастне відношення 1500:1 (рис. 9), і при цьому, електрооптичний відгук (близько 50 мкс) майже на два порядки швидше, ніж у нематичних РК.

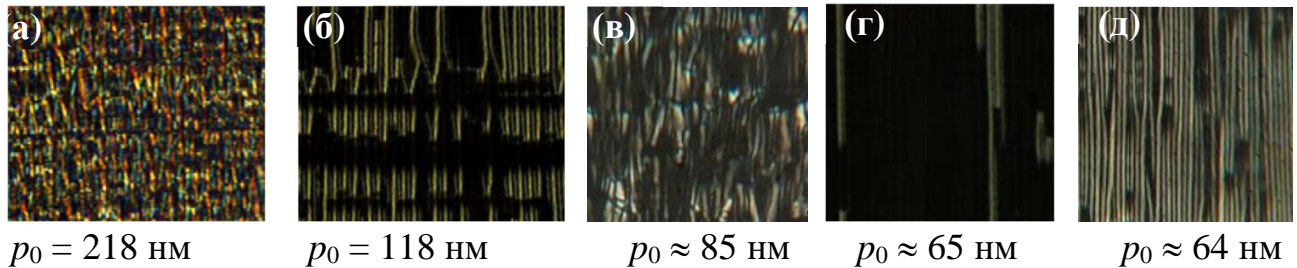


Рис. 9 Мікрофотографії у поляризаційному мікроскопі текстур планарно орієнтованих шарів СЕРК (на основі РК матриці **22**) товщиною 1,7 мкм: (а) 25 мол. % **1г**, (б) 24 мол. % **1д**, (в) 33 мол. % **1е**, (г) 33 мол. % **1ж**, (д) 33 мол. % **1з**

Комбінація двох ХК **S-1e** та **SR-3e** у співвідношенні 4:3 та матриці **22** дає РК матеріал який вже із загальної концентрації ХК в 15 мол. % проявляє широку SmC_A^* фазу з щільним кроком гелікоїда. За оцінками з часів електрооптичної релаксації при загальній концентрації бінарного ХК 36 мол. %, $p_0 \approx 36$ нм при 40 °С.

Завдяки надкороткому кроку спіралі, 36 % композит ХК **S-1e/SR-3** у матриці **22** дає чітко виражений ефект DHFLC і проявляє надвисоку спонтанну поляризацію (400 нКл/см²), короткий час електрооптичного відгуку (70 мкс) та високе контрастне відношення (1000:1).

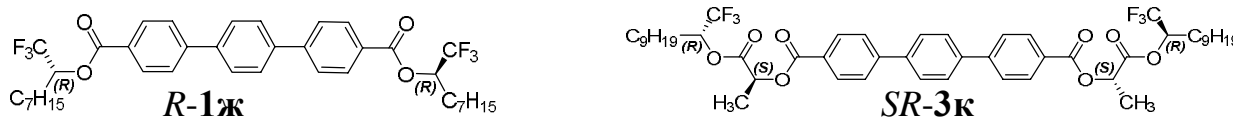
Цікаво, що **SR-3e** при індивідуальному використанні та концентраціях, рівних його вмісту в цих сумішах, до 15 мол. %, ще не дає антиклінного впорядкування. Щодо ХК **S-1e**, то він взагалі не індукує цієї фази навіть і при концентраціях до 35 мол. %. Отже, в бінарній суміші має місце синергетичне індукування SmC_A^* . Імовірна причина такого ефекту – при великій спонтанній поляризації компенсація макроскопічного диполю (власне, P_S) відбувається не тільки за рахунок закручування, коли на кожному півоберті гелікоїда є смектичний шар з протилежно орієнтованим диполем. Але й кожен два сусідні шари можуть розвернутися антипаралельно – що й саме і є SmC_A^* фазою.

Висвітлення перспектив. За сукупністю властивостей (β , поляризуюча потужність (P_S/C), обертальна в'язкість (γ_ϕ) швидкодія (τ_{off})) найбільш видатними ХК є сполуки **1ж** і **SR-3к** (таблиця 4). Як видно, ХК **SR-3к** має деякі переваги перед **1ж**. Проте виявлена схильність сполук ряду **SR-3к** до індукування SmC_A^* фази дещо звужує їх область використання у випадках, коли потрібна суто SmC^* фаза. Імовірно, в основі такої схильності лежить помітна неоднорідність термінальних замісників та висока P_S , утворена комбінацією лактатного та трифторметильного залишків в ХК **3** порівняно з чисто алкільним фрагментом у сполуках типу **1**.

Отже, подальший розвиток ідей дисертації може складатися у вивченні впливу структури ХК на утворення син-/анти-клінного впорядкування при наявності досить великого молекулярного дипольного моменту.

Таблиця 4

Порівняльні характеристики матеріалів з 12 мол. % ХК R-1ж і SR-3к у РК 22



№	ХК	β , мкм ⁻¹	P_S/C , нКл/(см ² ·мол. %)	γ_ϕ , Пуаз	τ_{off} , мкс
1	R-1ж	46	6,2	3,1	43
2	SR-3к	>90	10,1	2,1	25

Одним із шляхів модифікації структури **3**, з метою уникнення індукції антиклінного впорядкування, є спрощення будови термінальної групи шляхом введення фторовмісного фрагменту безпосередньо в лактатну ланку, тобто перехід до структур типу **25**. Ми вже вивчили і вдосконалили спосіб розділення рацемату ключового хірального напівпродукту (трифторомолочної кислоти **TFLA**) через діастереомерні солі, розчинність яких визначається наявністю води в розчиннику (схема 7). Зручний метод отримання обох енантіомерів **TFLA** відкриває шлях до нових рядів перспективних сполук типу **25**.

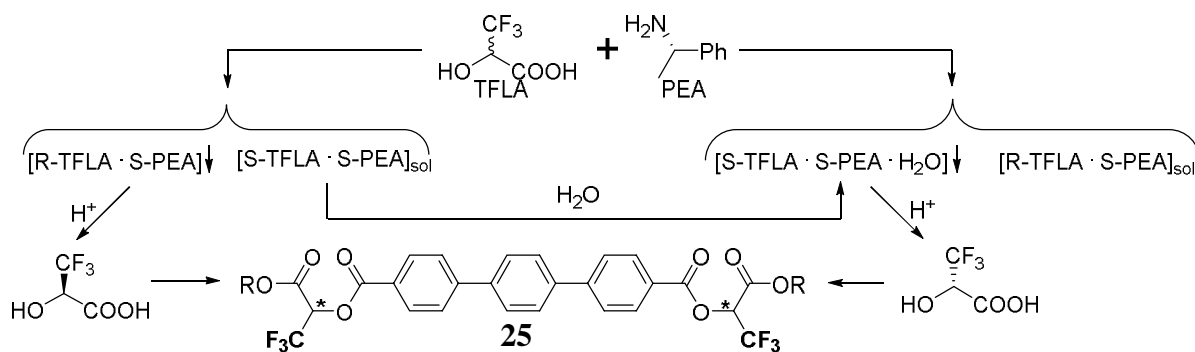


Схема 7

У шостому розділі детально описані методики синтезу всіх отриманих сполук та їх спектральні характеристики. Наведено опис обладнання та методи, що використовувались для дослідження фазових властивостей нових хіральных компонентів та матеріалів на їх основі, а також закручуючої здатності цільових сполук.

ВИСНОВКИ

В роботі роз'язані задачі синтезу та дослідження нових фторовмісних хіральних компонентів сегнетоелектричних рідкокристалічних матеріалів з малим кроком надмолекулярного гелікоїда. На прикладі симетричних хіральних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти, встановлені закономірності впливу структури хіральних компонентів на базові властивості індукованих сегнетоелектричних рідких кристалів. Розроблені та оптимізовані способи отримання та визначення енантіомерної чистоти важливих хіральних напівпродуктів на шляху до цільових сполук.

1. В смектичних-С рідких кристалах ефективність індукування надмолекулярного гелікоїда зростає як при подовженні ланцюга термінальних алкільних замісників (ефект має згасаючий характер), так і при збільшенні дипольного моменту зв'язку біля хірального центру при заміні метильної групи трифтометильною. Передача крутного моменту між смектичними шарами може відбуватися двома шляхами: стеричним (завдяки проникненню алкільних ланцюгів у сусідній шар) та за рахунок диполь-дипольної взаємодії (міжшарова взаємодія дипольних груп біля хірального центра).
2. *l*-Ментилфталат є ефективним і доступним дериватизуючим реагентом для визначення хроматографічними методами енантіомерної чистоти фторованих хіральних вторинних спиртів, важливих інтермедіатів в синтезі цільових сполук. Імовірна причина ефективного розділення – зближення у просторі хіральних груп в *орто*-дієстері, що збільшує різницю у взаємодії із сорбентом між діастереомерними аналітами.
3. Отримання (*R*)-1,1,1-трифтороалкан-2-олів з *ee* >99.5% і виходом до 85% досягнуто у два повторних цикла ферментативного гідролізу відповідних хлороацетатів під дією *Lipase MY*. Енантіомерно чисті (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-оли можуть бути отримані із залишків хлороацетатів після видалення більшості (*R*)-енантіомеру: додатковий гідроліз залишку з *Lipase MY* з 30 % конверсією, дає енантіомерно чисті (*S*)-хлороацетати, з яких звичайним гідролізом виділяють (*S*)-енантіомер.
4. Крос-сполучення хіральних 4-бромобензоатів з 1,4-фенілендиборною кислотою є універсальним і зручним способом отримання всіх цільових продуктів, а у випадку поєднання хіральних лактатного та 1,1,1-трифторалкан-2-ольного фрагментів в термінальному заміснику взагалі безальтернативним методом.
5. Дієстери *n*-терфенілдикарбонової кислоти і хіральних 1,1,1-трифтороалкан-2-олів (гомолів *n*-C₅–C₉), незважаючи на немезогенну природу, але завдяки анізометрії їх молекул, проявляють добру розчинність і сумісність у модельних смектичних нехіральних матрицях та при робочих концентраціях (20–33 мол. %) майже не впливають або некритично знижують верхню межу існування SmC* фази. Гомологи цих хіральних сполук, з 7-го по 9-й, суттєво знижують температури плавлення композитів і вже трикомпонентні суміші плавляться нижче за 15 °С.
6. Діастереомерні естери *n*-терфенілдикарбонової кислоти і (*S,R*)-1,1,1-трифтороалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів при зростанні їх концентрації у смектичному

С РК мають схильність до індукування антисегнетоелектричного впорядкування: спершу утворюється феріелектрична фаза, а надалі й антиклінна фаза. Така тенденція є причиною незвичаного нелінійного характеру залежності закручування сполук цього типу від їх концентрації у смектичній-С матриці, при чому при 16-18 мол. % відбувається інверсія знаку спіралі.

SS-діастереомери цих сполук не проявляють ні високої закручуючої здатності, ні помітної поляризаційної потужності. За даними молекулярного моделювання, це є наслідком суттєвої компенсації поперечної складової дипольного моменту в переважних конформерах сполук цього ряду.

7. Комбінація двох типів хіральних естерів терфенілдикарбонової кислоти, з 1,1,1-трифтороалкан-2-олами та 1,1,1-трифтороалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатами при сумарній концентрації більше 15 мол. % індукує у смектичній-С матриці біфенілпіримідинів широкотемпературний антисегнетоелектричний РК з кроком гелікоїда значно менше 100 мкм^{-1} . Ефект є синергічним, кожний з ХК поодинці в таких концентраціях антиклінної фази не дає.
8. Вищі гомологи діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти з хіральними 1,1,1-трифтороалкан-2-олами завдяки високій закручуючій здатності та поляризаційній потужності утворюють СЕРК композити, які в електрооптичних комірках в режимі деформації спіралі мають високу оптичну якість та високий контраст (1:1500), швидкий час електрооптичного відгуку ($\approx 20\text{—}40 \text{ мкс}$), що на два порядки менше, ніж у нематичних РК.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Syntheses of (*R*)- and (*S*)-enantiomeric 1,1,1-trifluoromethyl-2-alkanols with high enantiomeric purity controlled through derivatization with *L*-menthyl phthalate / **V. Mikhailenko**, D. Yedamenko, G. Vlasenko, A. Krivoshey, V. Vashchenko // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – Vol. 56, Is. 43. – P. 5956–5959. (Scopus та Web of Science).
Здобувачем проведено аналіз наукової літератури щодо дериватизуючих реагентів для хіральних вторинних спиртів, виконано синтез запропонованого дериватизуючого реагенту, розроблено метод синтезу хіральних 1,1,1-трифторалканолів з високою енантіомерною чистотою, прийнято участь у розробці методики контролю енантіомерної чистоти отриманих спиртів, прийнято участь у підготовці статті до друку.

2. Ultrashort helix pitch antiferroelectric liquid crystals based on chiral esters of terphenyldicarboxylic acid / E. P. Pozhidaev, V. V. Vashchenko, **V. V. Mikhailenko**, A. I. Krivoshey, V. A. Barbashov, A. K. Srivastava, V. G. Chigrinov, H. S. Kwok // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2016. – Vol. 4, Is. 43. – P. 10339–10346. (Scopus).
Здобувачем вдосконалено та розроблено методи синтезу хіральних компонентів, досліджено закручуючі властивості нових хіральних компонентів і фазові властивості СЕРК композицій, прийнято участь у підготовці статті до друку.

3. The nano-scale pitch ferroelectric liquid crystal materials for modern display and photonic application employing highly effective chiral components: trifluoromethylalkyl

diesters of p-terphenyldicarboxylic acid / **V. Mikhailenko**, A. Krivoshey, E. Pozhidaev, E. Popova, A. Fedoryako, S. Gamzaeva, V. Barbashov, A. K. Srivastava, H. S. Kwok, V. Vashchenko // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 281. – P. 186–195. (Scopus та Web of Science). *Здобувачем виконано синтез описаних в роботі сполук, досліджено їх закручуючу здатність та фазові властивості СЕРК, прийнято участь у підготовці статті до друку.*

4. Tandem crystallization strategies for resolution of trifluorolactic acid [CF₃CH(OH)COOH] by chiral benzylamines / L. W-Y. Wong, E. V. Vashchenko, Y. Zhao, H. H-Y. Sung, V.V. Vashchenko, **V. Mikhailenko**, A.I. Krivoshey, I. D. Williams // *Chirality*. – 2019. – Vol. 31, Is. 11. – P. 979–991. (Scopus та Web of Science). *Здобувачем виконано синтез описаних в роботі сполук і прийнята участь у підготовці статті до друку.*

5. Пат. 113595 Україна. Спосіб одержання енантіомерних 1,1,1-трифторометилалкан-2-олів з високою енантіомерною чистотою / Кривошей О. І., **Михайленко В. В.**, Ващенко В. В. – № а 2016 00112 ; заявл. 04.01.16 ; опубл. 10.02.17, Бюл. № 3. – 7 с. *Здобувачем виконано синтез описаних в роботі сполук і прийнято участь у визначенні їх енантіомерної чистоти.*

6. Пат. 113594 Україна. Спосіб визначення енантіомерної чистоти хіральних вторинних спиртів / Кривошей О. І., **Михайленко В. В.**, Єдаменко Д. В., Власенко Г. С., Ващенко В. В. – № а 2016 00060 ; заявл. 04.01.16 ; опубл. 10.02.17, Бюл. № 3. – 8 с. *Здобувачем виконано синтез описаних в роботі сполук і прийнято участь у визначенні їх енантіомерної чистоти.*

7. Пат. 119903 Україна. Біс((S)-1-(((S)-алкан-2-ілокси)карбоніл)етил)-4,4"-терфенілдикарбоксилати та біс((S)-1-(((R)-алкан-2-ілокси)карбоніл)етил)-4,4"-терфенілдикарбоксилати та сегнетоелектричні рідкокристалічні композиції / Кривошей О. І., **Михайленко В. В.**, Ващенко В. В. – № а 2017 08371 ; заявл. 14.08.17 ; опубл. 27.08.19, Бюл. № 16. – 19 с. *Здобувачем виконано синтез описаних в роботі сполук, досліджено закручуючу здатність нових хіральних компонентів СЕРК та фазові властивості композиції на їх основі, прийнято участь у підготовці матеріалу до друку.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. Mikhailenko V. V. Esters of p-terphenyldicarboxylic acid and chiral trifluoromethyl alcohols as chiral dopants for short-pitch induced ferroelectric liquid crystals / **V. V. Mikhailenko**, A. I. Krivoshey, V. V. Vashchenko // 25th International Liquid Crystal Conference, 29 June – 4 July 2014 : abstr. – Dublin, 2014. – P. 104. *Здобувачем виконано синтез описаних в роботі сполук, досліджено закручуючу здатність нових хіральних компонентів СЕРК і прийнято участь в узагальненні результатів.*

9. Induced helical nanostructures in ferroelectric liquid crystals / **V. Mikhailenko**, E. Popova, S. Gamzaeva, E. Pozhidaev, V. Vashchenko // International Conference NANO-2016, 24–27 August 2016 : abstr. – Lviv, 2016. – P. 103. *Здобувачем виконано синтез описаних в роботі сполук, досліджено закручуючу здатність нових*

хіральних компонентів СЕРК та фазові властивості композиції на основі описаних хіральних компонентів.

10. Chiral trifluoromethylalkyl esters of terphenyldicarboxylic acid – highly effective components for short-pitch FLC mixtures / **V. V. Mikhaïlenko**, A. I. Krivoshey, E. P. Pozhidaev, E. V. Popova, A. P. Fedoryako, V. G. Chigrinov, H. S. Kwok, V. V. Vashchenko // 16th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, 4–7 December 2017 : abstr. – Hong Kong, 2017. – P. 64. *Здобувачем виконано синтез описаних в роботі хіральних сполук, досліджено їх закручуючу здатність СЕРК та фазові властивості композиції на їх основі, прийнято участь у узагальненні результатів.*

АНОТАЦІЯ

Михайленко В. В. Хіральні діестери *n*-терфенілдикарбонової кислоти і фторовмісних спиртів як ефективні компоненти сегнетоелектричних рідких кристалів з малим кроком надмолекулярного гелікоїду. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, – Харків, 2020.

Дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню нових ефективних фторовмісних хіральних компонентів для сегнетоелектричних рідкокристалічних матеріалів з короткими кроками гелікоїда.

В роботі розроблені препаративні методи синтезу нових хіральних діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти та фторовмісних спиртів. Синтезовано систематичні ряди симетричних хіральних діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти, які містять залишки 1,1,1-трифтороалкан-2-олів, 2,2,2-трифторо-1-*n*-толілетанолу, а також діестери, молекули яких у термінальних положеннях сукупність хіральних лактатних та 1,1,1-трифтороалкан-2-ольних фрагментів. Запропоновано новий хіральний дериватизуючий реагент для визначення енантіомерної чистоти хіральних вторинних фторовмісних спиртів. Розроблено способи одержання (*R*)- та (*S*)-енантіомерних 1,1,1-трифтороалкан-2-олів з високою енантіомерною чистотою, які є ключовими напівпродуктами для синтезу цільових сполук. Досліджені властивості синтезованих цільових сполук як хіральних компонентів СЕРК матеріалів. В результаті досліджень отримані дані щодо впливу молекулярної структури хіральних діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти на властивості СЕРК з малим кроком гелікоїда. На основі нових хіральних компонентів розроблені СЕРК матеріали для використання у сучасних фотонних пристроях. Запропоновано ефективний спосіб отримання в енантіомерно чистому вигляді трифторомолочної кислоти – корисного хірального напівпродукта для синтезу перспективних компонентів СЕРК.

Ключові слова: рідкі кристали, сегнетоелектричні рідкокристалічні матеріали, смектична-С мезофаза, хіральні компоненти, хіральні симетричні діестери, крок гелікоїда, закручуюча здатність.

ABSTRACT

Mikhailenko V. V. Chiral diesters of p-terphenyl dicarboxylic acid and fluorinated alcohols as effective components of ferroelectric liquid crystals with a small helical pitch. – Manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Chemistry, Speciality 02.00.03 – Organic chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, – Kharkiv, 2020.

Ferroelectric liquid crystal (FLC) materials are promising alternative to nematic LCs, due to their fast switching in the range of hundreds to microseconds under moderate driving voltages. For the realization of modern electro-optical effects from FLC materials, it is required to induce a nanoscale pitch of the helicoid and high spontaneous polishing. We have stated suitability criteria of chiral organic compounds for practical use in the short-pitch FLC materials: first one is high helical twisting power (HTP) which is characteristic of CCs and is inversely proportional to a value of the pitch of a supramolecular helix. HTP is to be not less than $35 \mu\text{m}^{-1}$. Second, effective induction of spontaneous polarization (PS) in a FLC at the level at least 150 nC/cm^2 should take place. Relying on some regularities found in literature, we have stated primary structural criteria which may affect effectivity of chiral components intended for use in the short-pitch FLC materials: (1) presence of two flexible polar groups separated by p-terphenyl core in a CC molecule; (2) presence of polar trifluoromethyl groups at chiral centers; (3) presence of two flexible terminal alkyl substitutes which may take an effect by strengthening interaction between molecules in adjacent smectic layers; (4) substitution of an alkyl at the chiral center with more polarizable aryl moiety; (5) introduction of a bifunctional lactate moiety to CC molecules.

The thesis is aimed at synthesis and study of new efficient fluorine-containing chiral components of ferroelectric LC materials with short helical pitch. Preparative synthetic methods for new chiral diesters of p-terphenyldicarboxylic acid and fluorine-containing alcohols are developed. Systematic series of chiral symmetric of p-terphenyldicarboxylic acid diesters containing 1,1,1-trifluoroalkane-2-olic and 2,2,2-trifluoro-1-p-tolyethanolic residues as well as combination of chiral lactate and 1,1,1-trifluoroalkane-2-ol fragments are obtained. New chiral derivatizing reagent l-methylphthalate is proposed for determining enantiomeric purity of chiral secondary fluorine-containing alcohols being key intermediates for the synthesis of the target diesters. Using l-methylphthalate, synthetic methods for enantiomerically pure (R)- and (S)-enantiomeric 1,1,1-trifluoroalkane-2-ols are developed. Properties of the target compounds as chiral components of ferroelectric LC materials are investigated. The effect of molecular structure of chiral diesters of p-terphenyldicarboxylic acid on the properties of short-helix FLCs is obtained. Based on the new chiral components, FLC materials for use in modern photonic devices were developed. An effective method for the resolution of racemic trifluorolactic acid is proposed.

Key words: liquid crystals, ferroelectric liquid crystalline materials, smectic-C mesophase, chiral components, chiral symmetric diesters, helical pitch, helical twisting power.