

Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс  
«Інститут монокристалів»  
Національна академія наук України  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Михайленко Вадим Вікторович**

УДК [544.252.23+532.783]-022.532

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

**«Хіральні дієстери *n*-терфенілдикарбонової кислоти і фторовмісних спиртів як ефективні компоненти сегнетоелектричних рідких кристалів з малим кроком надмолекулярного гелікоїду»**

02.00.03 – органічна хімія

(Хімічні науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ В.В. Михайленко

Науковий керівник:

Ващенко Валерій Володимирович,  
кандидат хімічних наук,  
старший науковий співробітник

Харків – 2020

## АНОТАЦІЯ

*Михайленко В. В.* Хіральні дієстери *n*-терфенілдикарбонової кислоти і фторовмісних спиртів як ефективні компоненти сегнетоелектричних рідких кристалів з малим кроком надмолекулярного гелікоїду. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія (Хімічні науки). – Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України; Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2020.

*Актуальність теми.* Висока практична цінність рідкокристалічних (РК) матеріалів обумовлена реалізацією на їх основі низки електрооптичних ефектів, що дозволяє використовувати їх у пристроях відображення інформації, таких 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. Перспективною альтернативою нематичним РК є сегнетоелектричні рідкокристалічні (СЕРК) матеріали, перш за все, завдяки їх швидкому перемиканню, від сотень до одиниць мікросекунд, за помірних (1,5–6 В) керуючих напруг.

З часу відкриття сегнетоелектричних властивостей у хіральних 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 ефекту SSFLC у дисплейних технологіях стала на заваді низка факторів, серед

яких відносно невисокий оптичний контраст, недостатня шокостаійкість при торканні екрану, труднощі реалізації шкали сірого, проблеми формування монодоменого бездефектного зразка 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 – ефекту 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, шокостаійкість), у DHFLC не існує. Але, з боку хімії матеріалів, однією з головних перешкод для широкого впровадження приладів, які працюють на ефектах деформації гелікоїда, протягом багатьох років було те, що відомі хіральні компоненти (ХК) 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 у 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 діестер *n*-терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифлуорооктан-2-ола, який у порівнянні з нефторованими аналогами, як хіральний компонент для індукованих сегнетоелектричних рідких кристалів, показав один з найкращих відомих на той момент результатів для застосування у приладах, що працюють на основі ефекту DHFLC. Однак детального дослідження впливу структури цієї фторовмісної сполуки на практично значущі властивості до сьогодні не проводилось.

Окрім того, у зв'язку зі спрямованістю переважної більшості розроблених СЕРК матеріалів на досягнення якомога більших значень кроків гелікоїда, зв'язки «структура-властивості» щодо індукування хіральними сполуками у похилій смектичній мезофазі щільної спіралі практично не вивчалися. Тому

подібні дослідження є актуальним питанням як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах.

*Дисертація присвячена синтезу та дослідженню нових ефективних фторовмісних хіральных компонентів сегнетоелектричних рідкокристалічних матеріалів з короткими кроками гелікоїда.*

Виходячи з сучасних практичних вимог, сформульовано критерії придатності хіральных органічних сполук для практичного використання у СЕРК матеріалах з щільним кроком гелікоїда: по-перше, це висока *закручуюча здатність* (ЗЗ) – характеристика ХК, зворотно пропорційна значенням кроку індукованого ними надмолекулярного гелікоїда. Закручуюча здатність повинна бути не менше  $35 \text{ мкм}^{-1}$ . По-друге, хіральні компоненти повинні індукувати *спонтанну поляризацію* ( $P_S$ ) в СЕРК, на рівні більше ніж  $100 \text{ нКл/см}^2$  у готовому композиті. Спираючись на деякі знайдені в літературі закономірності, ми сформулювали основні фактори, які можуть впливати на ефективність хіральных компонентів при використанні у СЕРК матеріалах з щільним кроком гелікоїда: (1) наявність в молекулах ХК двох гнучких *полярних хіральных* груп, розділених *n*-терфенільним фрагментом; (2) наявність в молекулах ХК полярних трифторометильних груп біля хіральных центрів; (3) наявність в молекулах ХК гнучких термінальних алкільних замісників, які можуть чинити вплив на ЗЗ через посилення взаємодій між молекулами у суміжних смектичних шарах; (4) заміщення термінального алкільного фрагмента біля хірального центра молекул ХК більш поляризовним арильним замісником; (5) введення до молекул ХК біфункціонального лактатного фрагмента.

У ролі ХК із поєднанням перших трьох факторів були обрані гомологічні дієстери *n*-терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифтороалкан-2-олів. Вплив поляризованості замісників біля хірального центру в роботі досліджено на прикладі дієстеру *n*-терфенілдикарбонової кислоти та 2,2,2-трифторо-2-*n*-толїлетанолу а сполучення в молекулах ХК лактатного і 1,1,1-трифтороалкан-2-ольного фрагментів – на прикладі дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифтораалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів.

Ключовими хіральними напівпродуктами для синтезу цільових сполук є відповідні (*R*)-1,1,1-трифтороалкан-2-оли (гомологи *n*-C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub>) та (*R*)-2,2,2-трифторо-2-*n*-толїлетанол, які нами було одержано, виходячи з естерів трифтороцтової кислоти та відповідних алкіл- та арилбромідів. У хіральній формі ці спирти були отримані шляхом ферментативного кінетичного розщеплення естерів хлороцтової кислоти та відповідних трифтоалканолів у присутності ліпази.

Оскільки ключові напівпродукти мають синтетичне походження, існує потреба в контролі їх енантіомерної чистоти. Простим та надійним способом такого контролю є дериватизація суміші енантіомерних спиртів хіральним *дериватизуючим реагентом* з наступним аналізом отриманої суміші діастереомерних естерів методами високоефективної рідинної (ВЕРХ) та газової (ГХ) хроматографії. Як найефективніший дериватизуючий реагент для аналізу енантіомерної чистоти хіральних вторинних фторовмісних спиртів запропоновано *l*-ментилфталат.

Розроблений спосіб встановлення енантіомерної чистоти з використанням *l*-ментилфталату використано для аналізу (*R*)-енантіомерних трифтороалканолів. Встановлено, що енантіомерна чистота отриманих хіральних спиртів у деяких випадках є недостатньою для подальшого використання, однак шляхом повторної естерифікації (*R*)-енантіомерних спиртів з наступним кінетичним розщепленням енантіомерну чистоту можна значно підвищити. Окрім того, із залишків хлороацетатних фракцій після виділення (*R*)-енантіомерів отримано енантіомерно чисті (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-оли.

Цільові дієстери *n*-терфенілдикарбонової кислоти та хіральних трифтороалканолів одержані шляхом естерифікації дихлороангідридом *n*-терфенілдикарбонової кислоти гомологічних (*R*)-1,1,1-трифторалкан-2-олів (*n* = 5–9). Дієстери *n*-терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів отримані шляхом формування терфенільного фрагмента через реакцію кроссполучення Судзукі, виходячи з 1,4-фенілендиборної кислоти та відповідних естерів (*S*)-2-(4-бромбензоїокси)пропіонової кислоти і (*R*)-1,1,1-трифторалкан-2-олів (*n* = 6–11).

Отримані цільові сполуки були досліджені як хіральні компоненти (ХК) СЕРК матеріалів. Встановлено, що в цілому введення цільових сполук до нехіральної смектичної матриці навіть при високих концентраціях не чинить значного негативного впливу на інтервал існування практично важливої смектичної-С ( $SmC^*$ ) мезофази. З подовженням термінальних замісників молекул дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти та гомологічних (*R*)-1,1,1-трифтороалкан-2-олів спостерігається тенденція до зниження температур плавлення ( $T_{пл}$ ) СЕРК композитів. Подібно до аналогів, дієстер *n*-терфенілдикарбонової кислоти і (*R*)-2,2,2-трифтор-2-*n*-толілетанола майже не впливає на верхню межу існування  $SmC^*$  фази. Проте ця сполука індукує у нехіральному РК широку блакитну фазу, що може свідчити про високу ЗЗ у фазах нематичного типу. При дослідженні композицій з дієстерами *n*-терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифторалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів було виявлено, що при низьких температурах, похилі фази проявляють текстури, характерні для фері- та антисегнетоелектричних мезофаз.

При дослідженні закручуючої здатності цільових сполук було виявлено, що наявність в молекулах ХК полярних трифторометильних груп при хіральних центрах сприяє збільшенню закручуючої здатності, подовження термінальних алкільних замісників молекул ХК також збільшує ЗЗ, заміщення термінального алкільного фрагмента біля хірального центра молекул ХК більш поляризовним арильним замісником не сприяє підвищенню ЗЗ у похилих смектичних фазах, але очікувано підвищує ефективність закручування у холестеричних фазах.

У дисертації *вперше*: (1) синтезовано систематичні ряди симетричних хіральних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти з 1,1,1-трифтороалкан-2-олами або 2,2,2-трифторо-1-*n*-толілетанолом та досліджено їх властивості як хіральних компонентів СЕРК; (2) 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; (3) для визначення хроматографічними методами енантіомерної чистоти важливих

інтермедіатів – вторинних фторовмісних спиртів – запропоновано *l*-ментилфталат як ефективний дериватизуючий реагент; (4) запропоновано отримання (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-олів шляхом надлишкової конверсії вихідних хлороацетатних естерів в умовах ферментативного гідролізу; (5) показано, що, на відміну від холестеричних РК матеріалів, заміщення термінального алкільного замісника біля хірального центра більш поляризовним арильним замісником при переході від 1,1,1-трифтороалкан-2-ольного дієстеру *n*-терфенілдикарбонової кислоти до 2,2,2-трифторо-1-*n*-толїлетанольного похідного не веде до збільшення закручуючої здатності у смектичному  $C^*$  РК; (6) показано, що для (*R,S*)-діастереомерних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти, у молекулах яких поєднані лактатні і 1,1,1-трифтороалкан-2-ольні фрагменти, ступіть закручування в індукваному смектичному  $C^*$  РК нелінійно залежить від концентрації, при цьому за оцінками у лінійній області концентраційної залежності, 33 вищих гомологів цього ряду щонайменше вдвічі перевищує 33 сполук, які не містять лактатних фрагментів.

*Практичне значення одержаних результатів:* (а) 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; (б) отримані дані щодо впливу молекулярної структури хіральних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти на властивості СЕРК з малим кроком гелікоїда, що відкриває шлях до широкого асортименту хіральних компонентів з різним впливом на практично значущі характеристики СЕРК матеріалів; (в) з використанням нових хіральних сполук розроблено СЕРК матеріали з широким робочим інтервалом температур, високою оптичною якістю електрооптичної комірки, високим оптичним контрастом та електрооптичним відгуком, на два порядки швидшим за сучасні нематичні РК; (г) запропоновано ефективний спосіб отримання обох енантіомерів трифторомолочної кислоти, хіральних напівпродуктів до перспективних компонентів СЕРК, через тандемне розділення її рацемату.

**Ключові слова:** рідкі кристали, сегнетоелектричні рідкокристалічні матеріали, смектична-С мезофаза, хіральні компоненти, хіральні симетричні дієстри, 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 short helical pitch. – Qualification scientific work is as a manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Chemistry: Specialty 02.00.03 – Organic chemistry (Chemistry). – State Scientific Institution «Institute for single crystals» of National Academy of Science of Ukraine; V. N. Karazin Kharkiv National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2020.

*Actuality of theme.* High practical utility of liquid crystal (LC) materials is conditioned by their use as a basis for implementation of series of electro-optical effects. This allows to use LC in information display devices such as light valves and optical modulators of optoelectronic and telecommunication systems or light polarizers. State-of-the-art technological demands require LC operating media to be ultrafast switchable (in a matter of microseconds). At the same time, capabilities to improve characteristics of the most widely used nematic LC materials (response time in the range 5–30 ms) approach to the natural limit and now they are almost exhausted. As a promising alternative to nematic LCs, ferroelectric liquid crystal (FLC) materials are considered above all due to their fast switching in the range of hundreds to units of microseconds under moderate driving voltages (1.5–6 V).

From the discovery of ferroelectric behavior in chiral tilted smectic LC, the best efforts were focused on the development of materials for use in the *Surface stabilized ferroelectric liquid crystal* (SSFLC) effect where pitch of a supramolecular helix should be much more than thickness of a LC cell. However, wide practical use of the SSFLC in display technologies appeared to be restricted by several factors such as relatively low optical contrast, insufficient shock stability under screen touch, difficulties in realization of a grayscale, problems in formation of a defect-free monodomainic sample on a large area caused by, among other, too low LC cell thickness ( $<2 \mu\text{m}$ ), etc.



As the result of further evolution of physical concepts of FLCs, other electro-optical effects were developed including above all the *Deformed helix ferroelectric liquid crystal* (DHFLC) effect where helical pitch is to be shorter than LC cell thickness. Optical switching in the DHFLC requires helix to be only partially unwinded. In the DHFLC, some peculiarities of the SSFLC (the grayscale, the shock stability) do not exist. However, with regard to materials chemistry, the main obstacle in the way of widespread use of devices based on the DHFLC effect over many years was the fact that chiral components (CCs) of the FLCs at the best provided helical pitch in the range 300–500 nm. Firstly, this did not permit high contrast ratio due to diffraction in visible range. Secondly, substantial speeding of the response was impossible due to considerable dependence of the response time on the helical pitch value ( $\tau \sim p_0^2$ ).

Principal possibility to overcome this obstacle occurred when in SSI «Institute for single crystals» NAS of Ukraine chiral diester of *p*-terphenyl dicarboxylic acid and 1,1,1-trifluorooctan-2-ol was obtained. As CC for induced FLCs, and by comparison to non-fluorinated analogues, this compound has shown one of the best performances for use in the DHFLC devices. However, detailed relationship between structure of that compound and its practical properties was not revealed so far.

Moreover, due to the fact that the preponderance of the FLC materials developed to the moment are intended for achievement helical pitch as wide as possible, structure–properties relationships related to induction of the short-pitch helix with chiral compounds in the tilted smectic mesophases were not thoroughly studied. Thus, such studies are current topics both in fundamental and practical aspects.

*The thesis is devoted to synthesis and investigation of new effective fluorine-containing chiral components of short-pitch ferroelectric liquid crystal materials.*

Following on from actual practical demands, 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  $35 \mu\text{m}^{-1}$ . Secondly, effective induction of *spontaneous polarization* ( $P_s$ ) in a FLC at the level at least  $150 \text{ nC/cm}^2$  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.

As the CCs combining criteria (1) – (3), homologous 1,1,1-trifluoroalkan-2-olic diesters of *p*-terphenyldicarboxylic acid were chosen. Effect of polarizability of substitutes at a chiral center was studied on 2,2,2-trifluoro-2-*p*-tolylethanolic diester of *p*-terphenyldicarboxylic acid taken as an example. Effect of combination of chiral lactate and 1,1,1-trifluoroalkan-2-olic moieties in a CC molecule was revealed on homologous diesters of *p*-terphenyldicarboxylic acid and 1,1,1-trifluoroalkan-2-yl-2-hydroxypropanoates.

Key chiral intermediates for the synthesis of the target compounds are respective (*R*)-1,1,1-trifluoroalkan-2-ols (homologues  $n\text{-C}_5\text{--C}_{11}$ ) and (*R*)-2,2,2-trifluoro-2-*p*-tolylethanol. These were obtained as racemic mixtures starting from alkyl trifluoroacetates and corresponding alkyl and aryl bromides. Enantiomerically enriched forms were obtained by enzymatic kinetic resolution of the corresponding racemic chloroacetic esters with the use of lipase.

Since the key intermediates are of synthetic origin, there is a need for control their enantiomeric purity. One way to such control is derivatization of a mixture of enantiomeric alcohols with a *derivatizing agent* followed by gas (GC) and/or high performance liquid (HPLC) chromatographic analysis of obtained mixture of corresponding diastereomeric esters. As effective derivatizing agent for the analysis of enantiomeric purity of chiral secondary alcohols, *L*-menthyl phthalate was proposed.

The developed method for enantiomeric purity determination using *L*-menthyl phthalate was applied to the analysis of (*R*)-enantiomeric trifluoroalkanols. It is found that in some cases the enantiomeric purity of the obtained chiral alcohols is insufficient for further use. However, the purity can be considerably increased by repetitive esterification and kinetic resolution. Moreover, enantiomerically pure (*S*)-1,1,1-trifluoroalkan-2-oles

can be obtained from residual chloroacetate fractions after isolation of the (*R*)-enantiomers.

The target chiral trifluoroalkanolic diesters of *p*-terphenyldicarboxylic acid were obtained by esterification of the corresponding homologous (*R*)-1,1,1-trifluoroalkan-2-ols ( $n = 5-9$ ) with *p*-terphenyldicarboxylic acid dichloride. The homologous diesters of *p*-terphenyldicarboxylic acid and 1,1,1-trifluoroalkan-2-yl-2-hydroxypropanoates were synthesized through formation of the terphenyl core by Suzuki cross-coupling reaction starting from 1,4-phenylenediboronic acid and corresponding homologous 1,1,1-trifluoroalkan-2-olic ( $n-C_6-C_{11}$ ) diesters of (*S*)-2-(4-bromobenzoyl)oxy)propanoic acid.

The obtained target compounds were studied as CCs of FLC materials. It is found that introduction of the target compounds into an achiral smectic host even at high concentrations generally does not have negative effect on practical smectic C ( $SmC^*$ ) mesophase thermal range. It is observed that on lengthening of the terminal substitutes the homologous 1,1,1-trifluoroalkan-2-olic diesters of *p*-terphenyldicarboxylic acid prone to reduce melting points of the FLC compositions. Similarly, the (*R*)-2,2,2-trifluoro-2-*p*-tolylethanol diester has almost no effect on  $SmC^*$  upper limit. However, this CC is characterized by induction of wide-range blue phase in the achiral host. This fact may be a consequence of high HTP of the CC in phases of nematic type. Study of FLC compositions of the homologous diesters of *p*-terphenyldicarboxylic acid and 1,1,1-trifluoroalkan-2-yl-2-hydroxypropanoates revealed that in the low-temperature range they form optical textures characteristic for ferri- and/or antiferroelectric mesophases.

Study of helical twisting properties of the CCs shown that the presence of polar trifluoromethyl groups at chiral centers enables higher HTP. The HTP is also improved by lengthening of the terminal alkyl substitutes. Substitution of alkyl moiety at a chiral center in CC molecules with an aryl one does not promote increase of HTP in tilted smectic mesophases but appropriately leads to intensification of helical twisting in induced cholesteric mesophases.

In the thesis, *for the first time*: (1) systematic series of symmetric chiral diesters of *p*-terphenyldicarboxylic acid and 1,1,1-trifluoroalkan-2-ols and (*R*)-2,2,2-trifluoro-2-*p*-tolylethanol were synthesized and studied as chiral components of FLC; (2) synthetic

methodology for symmetric chiral diesters of *p*-terphenyldicarboxylic acid which molecules combine (*S*)-lactate and (*R*)- or (*S*)-1,1,1-trifluoroalkan-2-olic moieties was developed; alternating synthetic approaches are compared; systematic series of the diesters are obtained and studied as chiral components of FLCs; (3) *L*-menthyl phthalate is proposed as effective derivatizing agent for determination of enantiomeric purity of chiral secondary alcohols using chromatographic methods; (4) (*S*)-1,1,1-trifluoroalkan-2-ols are obtained by excessive conversion of starting chloroacetate under enzymatic hydrolysis conditions; (5) it is shown that, in contrast to cholesteric LC materials, on transition from a 1,1,1-trifluoroalkan-2-olic diester of *p*-terphenyldicarboxylic acid to (*R*)-2,2,2-trifluoro-2-*p*-tolylethanol derivative, substitution of an alkyl moiety at a chiral center with an aryl one which is more polarizable does not lead to increase of helical twisting power in a smectic *C*\* LC; (6) it is shown that for (*R,S*)-diastereomeric diesters of *p*-terphenyldicarboxylic acid which molecules combine lactate and 1,1,1-trifluoroalkan-2-olic moieties the degree of helical twisting in an induced smectic *C*\* LC has non-linear dependence on concentration; from estimations in linear range, HTP of higher homologues is at least twice as large as for compounds without lactate moieties.

*The practical significance* of the obtained results: (a) effective derivatizing reagent for determination of enantiomeric ratio of chiral secondary alcohols is proposed and used in the development of methods for obtaining (*R*)- and (*S*)-1,1,1-trifluoroalkan-2-ols with high enantiomeric purity; (b) data on effect of molecular structure of chiral diesters of *p*-terphenyldicarboxylic acid on properties of short-pitch FLCs are obtained; this opens a gate for wide range of chiral components having different effects on practical characteristics of FLC materials; (c) FLC materials with wide operating thermal range, high optical quality of an electrooptical cell, high optical contrast, and electrooptical response which is by two orders of magnitude faster than in current nematic LCs are developed; (d) effective method for obtaining both enantiomers of trifluorolactic acid, promising intermediate to future FLC components, is developed through tandem resolution of its racemic mixture.

**Keywords:** liquid crystals, ferroelectric liquid crystal materials, smectic-*C* phase, chiral components, chiral symmetric diesters, helical pitch, helical twisting power.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

*Публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз*

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 хіральных вторинних спиртів, виконано синтез запропонованого дериватизуючого реагенту, розроблено метод синтезу хіральных 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, L. Shi, 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 хіральных компонентів, досліджено закручуючі властивості нових хіральных 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: trifluoromethyl-alkyl 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 3,3,3-trifluorolactic acid [CF<sub>3</sub>CH(OH)COOH] by chiral benzylamines / L. W-Y. Wong, E. V. Vashchenko, Y. Zhao, H. H-Y. Sung, V. V. Vashchenko, **V. Mikhaïlenko**, 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 прийнято участь у підготовці статті до друку.*

***Патенти України:***

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. Mikhaïlenko V. V. Esters of p-terphenyldicarboxylic acid and chiral trifluoromethyl alcohols as chiral dopants for short-pitch induced ferroelectric liquid crystals / V. V. Mikhaïlenko, A. I. Krivoshey, V. V. Vashchenko // 25<sup>th</sup> 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 хіральных 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 // Nanotechnology and nanomaterials NANO-2016 : 4<sup>th</sup> International research and practice conference, 24–27 August 2016 : abstr. – Lviv, 2016. – P. 103. *Здобувачем виконано синтез описаних в роботі сполук, досліджено закручуючу здатність нових хіральных компонентів СЕРК та фазові властивості композиції на основі описаних хіральных компонентів.*

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

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ</b> .....	<b>19</b>
<b>ВСТУП</b> .....	<b>22</b>
<b>РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРИ ХІРАЛЬНИХ МЕЗОФАЗ ТА ЇХ ДЕЯКІ ПРАКТИЧНО ВАЖЛИВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ (ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ)</b> .....	<b>28</b>
1.1 Мезоморфізм хіральних органічних сполук .....	28
1.1.1 Гелікоїдальні похилі смектичні фази.....	32
1.2 Електрооптичні ефекти у сегнетоелектричних РК .....	39
1.2.1 Ефект Кларка-Лагервола (SSFLC) .....	39
1.2.2 Ефект деформації гелікоїда сегнетоелектричних РК.....	41
1.2.3 Ефект Кера у вертикально орієнтованих сегнетоелектричних РК ..	43
1.2.4 Ефект придушення гелікоїда електричним полем .....	44
1.2.5 Порівняння перспективних ефектів у сегнетоелектричних РК .....	44
1.3 СЕРК матеріали з короткими кроками гелікоїда .....	47
1.3.1 Ахіральні компоненти.....	47
1.3.2 Хіральні компоненти .....	48
Висновки до розділу 1 .....	54
<b>РОЗДІЛ 2 ДИЗАЙН СТРУКТУРИ ЦІЛЬОВИХ СПОЛУК</b> .....	<b>56</b>
2.1 Молекулярне моделювання цільових сполук .....	59
Висновки до розділу 2 .....	65
<b>РОЗДІЛ 3 СИНТЕЗ ЦІЛЬОВИХ ХІРАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ</b> .....	<b>66</b>
3.1 Синтез фторовмісних спиртів.....	66
3.1.1 Визначення енантіомерної чистоти хіральних вторинних спиртів .	66
3.1.2 Синтез ( <i>R</i> )- і ( <i>S</i> )-трифтороалкан-2-олів.....	72
3.1.3 Синтез ( <i>R</i> )-2,2,2-трифтор-2- <i>n</i> -толїлетанолу.....	77
3.2 Синтез хіральних діестерів <i>n</i> -терфенїлдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифторалканолів (FOTDA) .....	78
3.3 Синтез хіральних діестерів <i>n</i> -терфенїлдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-їл-2-гїдроксипропаноатів (ЛАСТАФ).....	81
Висновки до розділу 3 .....	87



	17
<b>РОЗДІЛ 4 ВЛАСТИВОСТІ ЦІЛЬОВИХ СПОЛУК.....</b>	<b>89</b>
4.1 Фази і фазові переходи.....	90
4.1.1 Власні фазові властивості хіральних компонентів.....	90
4.1.2 Фазові властивості композицій діестерів <i>n</i> -терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифтороалкан-2-олів (FOTDA- <i>n</i> ) .....	92
4.1.3 Фазові властивості композицій діестеру <i>n</i> -терфенілдикарбонової кислоти та ( <i>R</i> )-2,2,2-трифтор-2- <i>n</i> -толілетанолу (FOTDA- <i>Ar</i> ).....	97
4.1.4 Фазові властивості композицій діестерів <i>n</i> -терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів .....	98
4.2 Закручуючі властивості.....	102
4.2.1 Закручуючі властивості хіральних діестерів <i>n</i> - терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-олів (FOTDA- <i>n</i> )..	102
4.2.2 Закручуючі властивості <i>n</i> -терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1- трифторалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів (LACTAF- <i>n</i> ) .....	107
4.2.3 Аналіз закручування в похилих смектичних фазах .....	112
Висновки до розділу 4 .....	116
<b>РОЗДІЛ 5 ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ .....</b>	<b>118</b>
5.1 Застосування хіральних діестерів <i>n</i> -терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифтороалкан-2-олів у СЕРК матеріалах для реалізації ефекту DHF....	118
5.2 Ефекти DNAFLC та безгістерезисного U-подібного перемикання у СЕРК, індукованому комбінацією сполук FOTDA і LACTAF.....	126
5.3 Аналіз результатів і перспектив .....	132
Висновки до розділу 5 .....	138
<b>РОЗДІЛ 6 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....</b>	<b>139</b>
6.1 Загальні відомості.....	139
6.2 Хіральні фторовмісні спирти ( <i>R</i> -35, <i>S</i> -35, <i>R</i> -46) .....	142
6.2.1 Синтез хіральних 1,1,1-трифтороалкан-2-олів .....	142
6.2.2 Синтез ( <i>R</i> )- 2,2,2-трифторо-1-толілетанолу ( <i>R</i> -46) .....	148
6.2.3 Визначення енантімерної чистоти хіральних вторинних спиртів	149
6.3 ( <i>R</i> )-3,3,3-трифторо-2-гідроксипропанова кислота .....	152

	18
6.4 Синтез цільових хіральних компонентів.....	154
6.4.1 Діестери <i>n</i> -терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалканолів.....	154
6.4.2 Діестери <i>n</i> -терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів.....	156
Висновки до розділу 6.....	160
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>161</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>164</b>
<b>ДОДАТОК А СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....</b>	<b>181</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЕРХ	Високоєфективна рідинна хроматографія
ГХ-МС	Газова хроматографія із мас-спектрометричним детектуванням
ГХ-ПД	Газова хроматографія з полум'яно-іонізаційним детектуванням
ДМАП	4-Диметиламінопіридин
ДЦГК	N,N-дициклогексилкарбодіїмід
ДСК	Диференційна сканувальна калориметрія
ІЧ	Інфрачервоний
ЛУЧ	Хіральні дієстри <i>n</i> -терфенілдикарбонової кислоти та алкан-2-олів. Назва сполук походить від прізвищ хіміків-розробників: Лосева, Усольцева, Чернова
МББА	N-(4-метоксибензиліден)-4-бутиланілін
м. д.	Мільйонна доля
ППМ	Поляризаційна політермічна мікроскопія
РК	Рідкий кристал, рідкокристалічний
C* РК	Хіральний похилий смектичний рідкий кристал
T <sub>ізо</sub>	Температура фазового переходу рідкий кристал–ізотропна рідина
T <sub>пл</sub>	Температура плавлення
УФ	Ультрафіолетовий
ЯМР	Ядерний магнітний резонанс
5ЦБ	4-пентил-4'-ціанобіфеніл
$\delta$	Хімічний зсув у спектрі ЯМР
$\Delta$	нагрівання
$\tau$	Час електрооптичного відгуку
$p_0$	Крок надмолекулярного гелікоїда
$\theta$	Кут нахилу молекул в смектичних шарах
$\lambda_{\max}$	Довжина хвилі селективного відбиття світла
L	Товщина електрооптичної комірки

$\gamma_\phi$	Обертальна в'язкість
$\tau_r, \tau_{off}$	Час релаксації
Alk	Алкіл, $C_nH_{2n+1}$
Ar	Арил, ароматичний замісник
AFLC	Антисегнетоелектричний рідкий кристал
Bu	Бутильний замісник
BP	Блакитна мезофаза
Cr	Кристалічний стан
DHFLC	Деформований гелікоїдальний сегнетоелектричний рідкий кристал
DHF	Деформований гелікоїдальний сегнетоелектрик
dppf	1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен
Et	Етильний замісник
FOTDA-n	діестери <i>n</i> -терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифтороалкан-2-олів
FOTDA-Ar	діестер <i>n</i> -терфенілдикарбонової кислоти та ( <i>R</i> )-2,2,2-трифторо-2- <i>n</i> -толїлетанола
Iso	Ізотропний стан
LACTAF-n	діестери <i>n</i> -терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів
Me	Метильний замісник
MPA	$\alpha$ -метокси- $\alpha$ -трифторометилфенілоцтова кислота
<i>N</i>	Нематична мезофаза
<i>N</i> *	Холестерична мезофаза
Ph	Феніл, $C_6H_5$
Ps	Спонтанна поляризація
PTSA	<i>n</i> -толуолсульфокислота
<i>Rac</i>	Рацемічний
Rs	Коефіцієнт розділення
SDS	Додецилсульфат натрію

$SmA$	Ортогональна смектична $A$ мезофаза
$SmA^*$	Хіральна смектична $A$ мезофаза, що утворена хіральними молекулами
$SmC$	Смектична $C$ мезофаза
$SmC^*$	Хіральна смектична $C$ мезофаза
$SmC_A^*$	Хіральна антисегнетоелектрична смектична $C$ мезофаза
$SmC^*_{FI}$	Хіральна феріелектрична смектична $C$ мезофаза
SSFLC	Стабілізований поверхнею рідких кристал
$TGB_A$	twist grain boundary $A$ мезофаза
THF	Тетрагідрофуран
TBMS	Трет-бутилметилсилільний замісник
TBMS-Cl	Трет-бутилметилсилілхлорид

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Висока практична цінність рідкокристалічних (РК) матеріалів обумовлена реалізацією на їх основі низки електрооптичних ефектів, що дозволяє використовувати їх у пристроях відображення інформації, таких 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 [1]. До того ж, стрімкий розвиток альтернативних дисплейних технологій, насамперед на органічних світлодіодах (OLED) [2], вимагає пошуку/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 [3-5].

З часу відкриття сегнетоелектричних властивостей у хіральних похилих смектичних РК [6] 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 [7]. Проте широкому практичному використанню ефекту SSFLC у дисплейних технологіях стала на заваді низка факторів, серед яких відносно невисокий оптичний контраст, недостатня шокостаійкість при торканні екрану, труднощі реалізації шкали сірого, проблеми формування монодоменого бездефектного зразка 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 – ефекту деформації

гелікоїдальної структури РК сегнетоелектрика (*Deformed Helix Ferroelectric Liquid Crystal*, DHFLC) [5, 8], 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, шокова стійкість) 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 хіральної 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 у 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 [9], який за сукупністю параметрів у СЕРК композиті значно перевищує нефторовані аналоги [8, 10–12]. Зокрема, у новому матеріалі селективне відбиття світла зсувалося в ультрафіолетовий діапазон, що відповідає кроку гелікоїда на рівні 300–350 нм [9]. 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.

**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 методів 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 та 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*-добензилювання 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*-толілетанолом та досліджено їх властивості як хіральних компонентів СЕРК;

- розроблено спосіб синтезу симетричних хіральних діестерів *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;
- для визначення хроматографічними методами енантіомерної чистоти важливих інтемедіатів, 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 замісника біля хірального центра більш поляризивним арильним замісником при переході від 1,1,1-трифтороалкан-2-ольного діестеру *n*-терфенілдикарбонової кислоти до 2,2,2-трифторо-1-*n*-толїлетанольного похідного не веде до збільшення закручуючої здатності у смектичному С\* РК;
- показано, що для (*R,S*)-діастереомерних діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти, у молекулах яких поєднані лактатні і 1,1,1-трифтороалкан-2-ольні фрагменти, ступіть закручування в індукованому смектичному С\* РК нелінійно залежить від концентрації, при цьому за оцінками у лінійній області концернтраційної залежності, закручуюча здатність вищих гомологів цього ряду щонайменше вдвічі перевищує 33 сполук, які не містять лактатних фрагментів.

**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 діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти на властивості СЕРК з малим кроком гелікоїда, що відкриває шлях до широкого асортименту хіральних компонентів з різним впливом на практично значущі характеристики СЕРК матеріалів; з використанням нових хіральних сполук розроблено СЕРК матеріали з

широким робочим інтервалом температур, 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 завдання 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; Ващенко О. В., Власенко Г. С. і Єдаменко Д. В. – за допомогу у проведенні ГХ-МС аналізів; Мусатову В. І. – за запис спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР; Ващенко О. В. – за проведення аналізів методом ДСК; Федорякові О. П., Поповій К. В., Гамзаєвій С. А., Сріваставі А. К., Свамінатану В. та Сану Дж. – за дослідження сегнетоелектричних властивостей композицій на основі цільових сполук.

**Апробація результатів дисертації.** Результати роботи були оприлюднені на конференціях-конкурсах наукових робіт молодих вчених ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (2013, 2015, 2017 pp.), 25th International Liquid Crystal Conference (Ірландія, Дублін, 2014 p.), Nanotechnology and nanomaterials NANO-2016 : 4<sup>th</sup> International research and practice conference (Україна, Львів, 2016 p), 16<sup>th</sup> International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (Китай, Гонконг, 2017 p).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація викладена на 183 сторінках і складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (160 найменувань) та одного додатку; містить 16 схем, 18 таблиць та 75 рисунків.

# РОЗДІЛ 1

## СТРУКТУРИ ХІРАЛЬНИХ МЕЗОФАЗ ТА ЇХ ДЕЯКІ ПРАКТИЧНО ВАЖЛИВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ (ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ)

### 1.1 Мезоморфізм хіральних органічних сполук

Між повністю тривимірно впорядкованим (кристалічним) та повністю розвпорядкованим (рідким) станами деякі сполуки (або їх суміші) виявляють проміжні фази (*мезофази*), в яких порушений кристалічний порядок в деяких напрямках, або альтернативно – рідини чи суспензії наночастинок, в яких навпаки, існує ближній порядок. Такий стан зветься рідкокристалічним і існувати він може або в певному інтервалі концентрацій деяких сполук в низькомолекулярному розчиннику (*ліотропні РК*), або в певному інтервалі температур для сполук з молекулами порівнянного розміру (*термотропні РК*). В електрооптиці та фотониці знайшли застосування майже виключно термотропні РК.

В залежності від впорядкованості молекул в термотропних РК розрізняють нематичну (N) фазу, що характеризується лише орієнтаційним порядком, та смектичні фази, в яких існує як орієнтаційний, так і трансляційний порядок. Орієнтаційне впорядкування проявляється у існуванні переважній орієнтації довгих осей молекул (рис. 1.1 (*а*, *б*)) що характеризується т.з. *директором  $n$* . Тоді як під трансляційним порядком в РК розуміється періодичне упорядкування центрів мас молекул, що трактується як існування шарової упаковки молекул (рис. 1.1 (*в*, *г*)) [13]

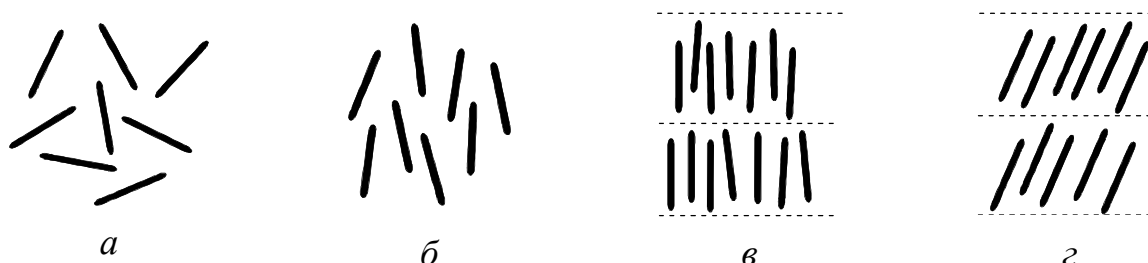
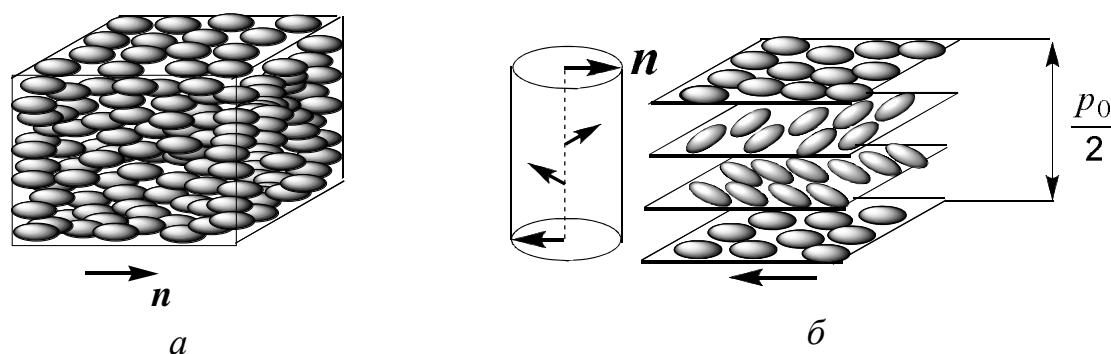


Рисунок 1.1 Впорядкованість молекул в ізотропній (рідкій) фазі (*а*), нематичній фазі (*б*), смектичній А фазі (*в*) та в смектичній С фазі (*г*)

Серед чисельних типів РК найбільш вагоме практичне значення знайшли т.з. хіральні рідкокристалічні мезофази, які можуть бути утворені або хіральними

органічними сполуками, які проявляють власні мезоморфні властивості, або розчином хіральної домішки (яка не обов'язково може бути мезогенною) у нехіральній мезоморфній матриці [14-16]. Загальною особливістю хіральних мезофаз полягає у тому, що в них в тій чи іншій формі присутнє гелікоїдальне намоллекулярне впорядкування.

Так, якщо в нематичних РК розташування молекул у мезофазі характеризується т.з. *директором*  $n$  – вектором, який вказує переважну орієнтацію довгих осей молекул (рис. 1.2 (а)), то у *хіральній нематичній* (холестеричній,  $N^*$ ) фазі директор при переході від одного мономолекулярного шару до іншого повертається на деякий кут, і в цілому утворюється *надмолекулярний гелікоїд*, який характеризується кроком  $p_0$  (рис. 1.2 (б)). [13]



Рисуюнок 1.2 Розташування молекул у  $N$  (а) та  $N^*$  (б) мезофазах

Типові нематики – 4-пентил-4'-ціанобіфеніл (5ЦБ, **1**) та N-(4-метоксибензилден)-4-бутиланілін (МББА, **2**).



Для  $N^*$  фаз характерні оптичні текстури «*маслянистих борозенок*» (*oily streaks*) та Гранжана-Кано у планарних межових умовах. У гомеотропній орієнтації (молекули ХРК на внутрішніх поверхнях комірки приблизно перпендикулярні цим поверхням) спостерігається *конфокальна текстура*, а також текстура «*відбитків пальців*» [17]. При зменшенні кроку спіралі в  $N^*$  фазах, (збільшення ступеню закручення), зазвичай коли  $p_0 < 300\text{--}350$  нм, утворюються так звані *блакитні фази* (ВР). Структура цих фаз утворена з т.з. «*циліндри з подвійним закрученням*» (рис. 1.3 (а, б)), які розташовані перпендикулярно один одному. В залежності від

пакування циліндрів з подвійним закрученням розрізняють три типи блакитних фаз: ВРІ\*, ВРІІ\* та ВРІІІ\*. Характерні текстури блакитних фаз наведені у роботі [17]. Зазвичай, ВР існують у коротких (0,5–2 °С) температурних інтервалах [17, 18], проте відомі випадки індукування широкотемпературних (40–50 °С) ВР [19, 20]. Деякі з них знайшли практичне застосування, як перспективні робочі середовища з електрокеруваним дво-променезаломленням [21], хоча із занадто високою керуючою напругою 15–20 В.



Рисунок 1.3 Структура блакитних фаз: напрямок директора (а) та розташування циліндрів з подвійним закрученням у блакитних фазах (б)

Найпростішим представником шаруватих РК фаз є смектична А (SmA) мезофаза [13]. В ній, поряд з орієнтацією довгих осей молекул приблизно в одному напрямку, є кореляція центрів ваги молекул так, що утворюються шари, в яких директор є перпендикулярним (ортогональним) площині шару (рис. 1.4 (а)).

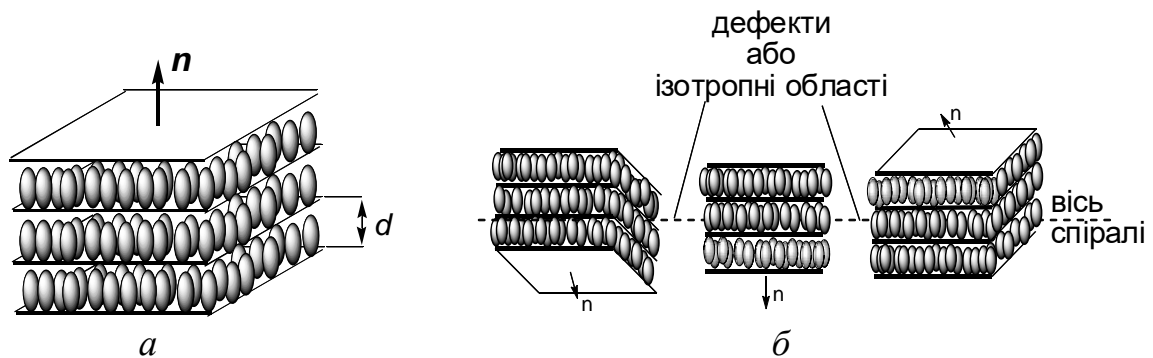
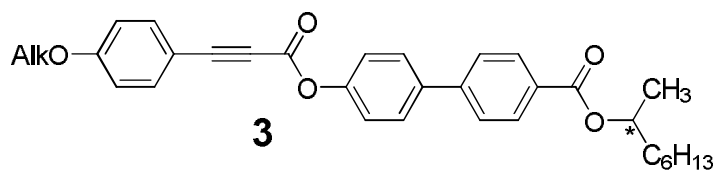


Рисунок 1.4 Розташування молекул в смектичній А (а) та TGB<sub>A</sub> (б) мезофазах

Якщо до складу SmA входять хіральні сполуки, таку фазу, незалежно чи є будь-яке гелікоїдальне впорядкування, позначають як SmA\*. Але й існує і другий тип ортогональних мезофаз, вперше виявлений для деяких гомологів ряду **3**, т.з. TGB<sub>A</sub>-мезофаза (*twist grain boundary*), в якій смектичні А блоки закручені один відносно іншого у надмолеку-



лярний гелікоїд (рис. 1.4 (б)) [22]. Таким чином, ця фаза поєднує у собі властивості як  $SmA$ , так і  $N^*$  мезофаз та описується не тільки директором  $\mathbf{n}$  і міжшаровою відстанню  $d$ , як  $SmA$ , але й кроком гелікоїда  $p_0$ . Текстури  $TGB_A$  відображають зазначене поєднання структурних особливостей: для неї характерні як фокально-конічна текстура  $SmA$  [13], так і текстури маслянистих борозенок та Гранжана-Кано, які є типовими для  $N^*$  мезофази. Характеристичною текстурою  $TGB_A$  можна вважати т.з. *волоско-подібну* (*filament*) текстуру [17], яку можна спостерігати у схрещених поляроїдах при гомеотропній орієнтації зразка. Оптичні дослідження  $TGB_A$  у різних межових умовах докладно описані [23, 24].

Якщо в ортогональних фазах існує додатковий порядок всередині кожного шару, то такі мезофази називають  $SmB$  [22]. Розрізняють декілька типів  $SmB$  фаз, в залежності від типу додаткового впорядкування у межах шару, наприклад, гексагонального тощо. За своєю проявою, смектики-В – це дуже вязкі речовини, за мехнічними властивостями вже наближаються до звичайних органічних кристалів. Практичного значення такі фази майже не мають.

Якщо молекули в ортогональній шаруватій фазі типу  $SmA$  мають додатково нахил (рис. 1.5 (а)), коли директор  $\mathbf{n}$  розташовується під кутом  $\theta$  до нормалі смектичного шару  $\mathbf{e}$ , то такі фази класифікують, як смектичні-С ( $SmC$ -мезофази) [22, 25]. Положення директора у смектичному шарі, таким чином, задається полярним кутом  $\theta$  та азимутальним кутом  $\phi$  (рис. 1.5 (б)).

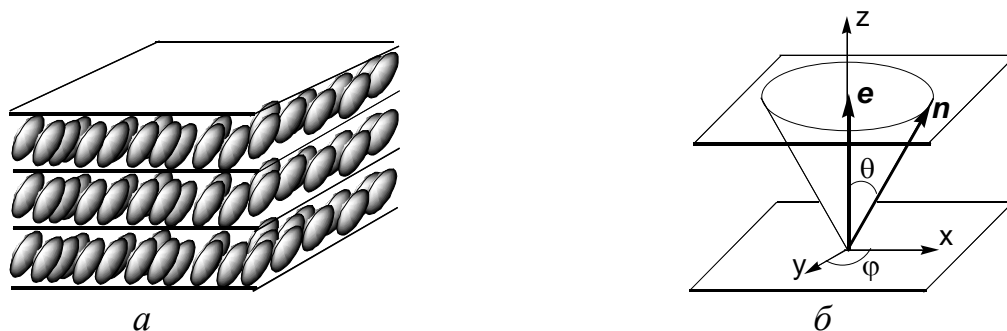


Рисунок 1.5 Упаковка молекул у смектичній С мезофазі (а) та розташування директора  $\mathbf{n}$  в смектичному шарі (б)

Якщо похила смектична фаза складається або виключно з хіральных молекул, або певна їх частина є хіральною, то таку фазу позначають як  $SmC^*$ . В ній директор при переході від одного шару до іншого, повертається по твірній конуса, складаючи

надмолекулярний гелікоїд (рис. 1.8 (а, б), стор 33). Відстань між шарами, на який гелікоїд робить повний оберт, як і у випадку  $N^*$  фази називають кроком  $p_0$ .

Найбільшого практичного значення серед шаруватих фаз набула саме  $SmC^*$  фаза та деякі її різновиди, які будуть розглянути окремо (див. підрозділ. 1.1.1).

При формуванні  $SmC$  або  $SmC^*$  мезофази з ортогональної  $SmA$  в неорієнтованих планарних умовах, її фокально-конічна текстура (рис. 1.6 (а)) змінюється на «порушену конфокальну» (рис. 1.6 (б)). Хіральні  $SmC^*$  мезофази з великим кроком гелікоїда нерідко характеризуються поперечними лініями у віялоподібних текстурах (рис. 1.6 (в)). У гомеотропних межових умовах, мезофази  $SmC$  та  $SmC^*$  характеризуються т.з. *schlieren*-текстурами [17].

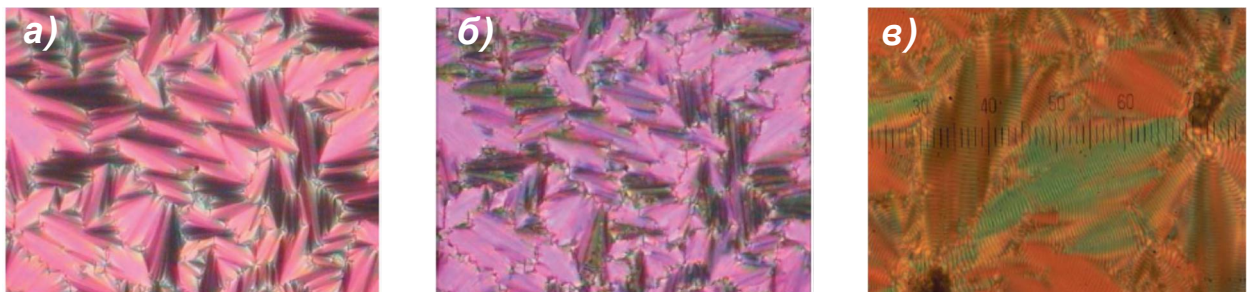


Рисунок 1.6 Типова фокально-конічна текстура  $SmA$  фази (а), типова поламана конфокальна текстура  $SmC$  фази (б), віялоподібна текстура  $SmC^*$  (в) [17]

### 1.1.1 Гелікоїдальні похилі смектичні фази

Окремим випадком хіральних шаруватих мезофаз, який у теперішній час має найбільше практичне значення, є *індукована* смектична  $C^*$  фаза, синклінна фаза, що в певних умовах виявляє сегнетоелектричні властивості.

Найважливіша особливість  $SmC^*$  мезофази – існування *спонтанної поляризації* ( $P_S$ ). Спонтанна поляризація існує завдяки упорядкуванню поперечних дипольних моментів молекул в межах одного смектичного шару, які фактично є сегнетоелектричними доменами. У відсутності зовнішнього електричного поля макроскопічний диполь скомпенсований або за рахунок гелікоїдального впорядкування (вісь гелікоїда є нормальною до поверхні розділу смектичних шарів), або за рахунок антипаралельного розташування векторів  $P_S$  в сусідніх шарах (антиклінна фаза,  $SmC_A^*$  антисегнетоелектрична фаза, AFLC) [26].



Під дією поверхні (в SSFLC ефекті) або зовнішнього електричного поля  $E$ , паралельного смектичним поверхням, спіральна структура гелікоїда розкручується та стає можливим спостереження макроскопічної поляризації. При цьому вектори  $P_S$  у всіх шарах орієнтуються однаково: паралельно  $E$  (рис. 1.7 (б, в)).

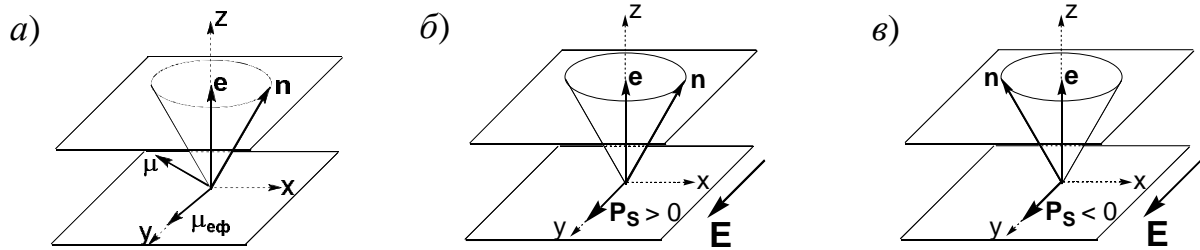


Рисунок 1.7 Величина та знак  $P_S$  SmC\* РК: ефективна складова поперечного дипольного моменту  $\mu_{\text{еф}}$  (а), позитивна (б) негативна (в)  $P_S$

Напрямок директора  $n$  у всіх шарах також є однаковим (рис. 1.8 (б)). При зміні знаку прикладеного поля, ефективні складові диполів  $\mu_{\text{еф}}$  переорієнтовуються на  $180^\circ$ , а молекули у всіх шарах – на кут  $2\theta$  (рис. 1.8 (в)). Величина спонтанної поляризації пропорційна величині поперечної складової дипольного моменту, перпендикулярної директора та нормалі до смектичного шару ( $\mu_{\text{еф}}$ , рис. 1.7 (а)). При цьому, прийнято вважати, що спонтанна поляризація є позитивною, коли вектори  $e$ ,  $n$  і  $P_S$  утворюють праву систему координат (рис. 1.7 (б)) [26, 27].

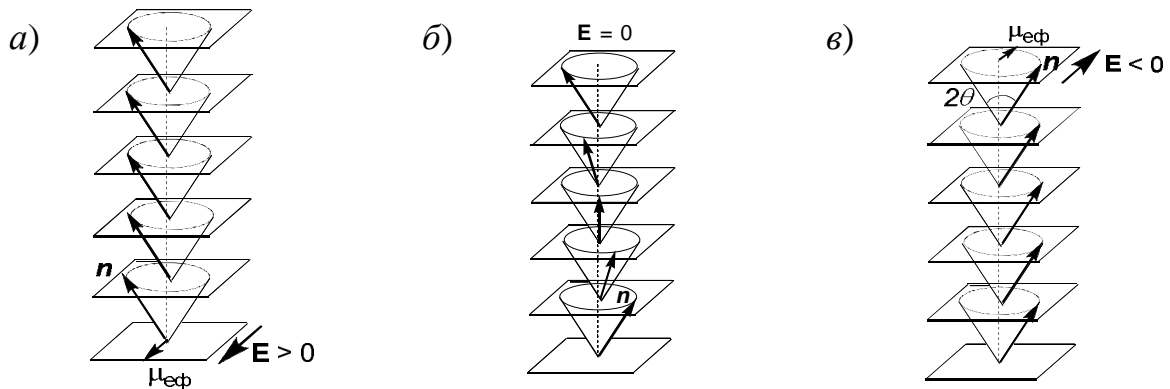


Рисунок 1.8 Орієнтація директора та  $\mu_{\text{еф}}$  у SmC\* мезофазі на ділянці що відповідає половині кроку гелікоїда: у зовнішньому електричному полі, паралельному шарам (а), у відсутності зовнішнього поля (б) та при зміні знаку зовнішнього електричного поля (в)

Між двома типами SmC\* фаз – синклінній (суто SmC\*) та антиклінній (SmC\*<sub>A</sub>) існує низка проміжних станів, які можна розглядати як суміш син– та антивпорядкування. Це – ферріелектричні SmC\* фази (SmC\*<sub>FI</sub>), де у різних комбінаціях (в залежності від типу фази) присутні як синклінні (як у SmC\*), так і

антиклінні (як у  $SmC^*_A$ ) розташування молекул сусідніх шарів один відносно другого (рис. 1.9) [26, 28, 29]. Структурні відмінності між син- та антиклінними мезофазами обумовлюють відмінність їх електрооптичних відгуків та гістерезису поляризації в залежності від прикладеного поля (рис. 1.9 (а–в)) [30].

Оптичні властивості  $SmC^*_A$  та  $SmC^*_H$  мезофаз дуже схожі із властивостями  $SmC^*$ , тому для їх надійної ідентифікації необхідно використовувати спеціальні методи [31–33]. Ці фази дають, як мінімум один чітко виражений максимум малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання, що відповідає міжшаровій відстані.

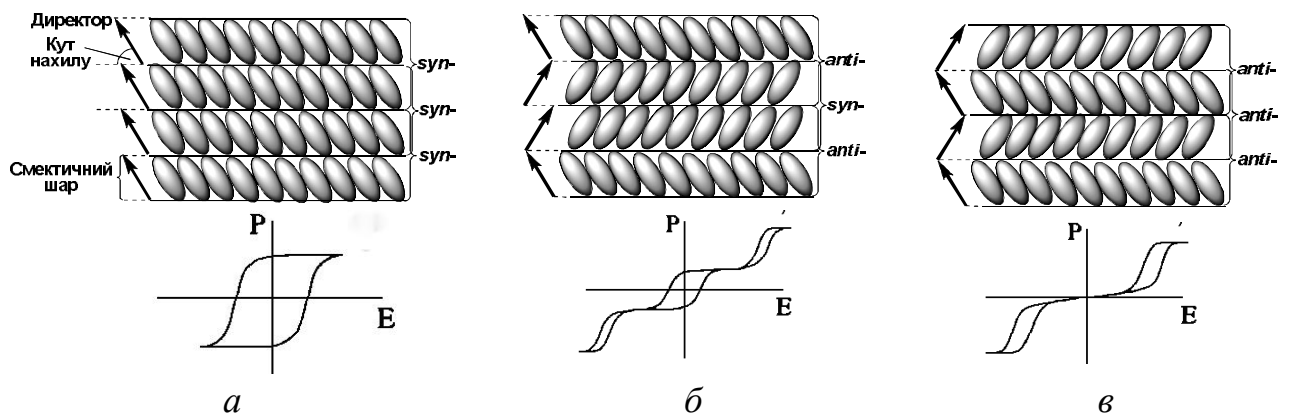


Рисунок 1.9 Схематичне зображення будови та гістерезису сегнетоелектричних (а), феріелектричних (б) і антисегнетоелектричних (в) мезофаз

Серед інших хіральных мезофаз, можна згадати високовпорядковані  $SmH^*$ ,  $SmG^*$ ,  $SmF^*$ ,  $SmI^*$  фази (гексагональні, ромбічні, кубічні) [13, 19], сегнетоелектричну  $TGB_C$  [34] та антисегнетоелектричну  $TGB_{CA}$  [35] фази – аналоги  $TGB_A$  (рис. 1.4 (б)) з похилим розташуванням молекул у смектичних шарах, а також блакитні фази (BP) смектичного типу [35, 36–38], більшість яких реалізується у вузьких температурних інтервалах.

Характеристикою інтенсивності закручування гелікоїда є зворотній крок  $1/p_0$  (або *хвильове число*  $q_0 = 2\pi/p_0$ ). Кількісно ефективність індукування надмолекулярного гелікоїда хіральним компонентом можна описати рівнянням:

$$p_0^{-1} = \beta C, \quad (1.1)$$

де  $\beta$  – кутовий коефіцієнт у лінійній області залежності зворотного кроку гелікоїда індукованого РК сегнетоелектрика від концентрації ( $C$ ) хірального компонента, також називаний *закручуючою здатністю* (ЗЗ). Знак закручуючої

здатності, як і напрямок індукованої спіральної структури гелікоїда ( $\beta > 0$  – права спіраль,  $\beta < 0$  – ліва спіраль), визначаються, насамперед, структурою ХК.

### ***1.1.1.1 Способи визначення кроків гелікоїда хіральных смектичних РК***

Дана робота в першу чергу спрямована на створення хіральных компонентів СЕРК матеріалів з щільним кроком надмолекулярного гелікоїда, тобто на створення ХК з високою закручуючою здатністю. Для достовірного визначення ЗЗ необхідно мати у наявності надійні способи оцінювання малих кроків гелікоїда у індукованих СЕРК матеріалах.

Відомо декілька способів, пов'язаних з оптичним або електрооптичним дослідженням періодичної структури надмолекулярного гелікоїда смектичних-С\* РК:

- вимірювання довжини хвилі селективного відбиття світла;
- вимірювання кроку у клиновидному зразку (метод Гранжана-Кано);
- дослідження смуг Френеля (метод пласкої краплі);
- вимірювання оптичної гіротропії РК;
- електрооптичний метод, який базується на пропорційності квадрату кроку спіралі і часу релаксації.

Найбільш розповсюдженим способом оцінювання щільних кроків гелікоїда хіральных смектичних-С\* РК є **вимірювання довжини хвилі селективного відбиття світла** ( $\lambda_{\max}$ ) [39, 40]. Завдяки існуванню у SmC\* мезофазі періодичної гелікоїдальної структури з кроком  $p_0$ , вона є здатною до дифракції, тобто *селективного відбиття світла*, яке підлягає закону Брега:

$$2Dn \sin \alpha = m \lambda_{\max} , \quad (1.2)$$

де  $\lambda_{\max}$  – положення максимуму довжини хвилі селективного відбиття світла;  $m$  – порядок дифракції;  $n$  – середній показник заломлення світла, який для більшості СЕРК сумішей приблизно дорівнює 1,6;  $\alpha$  – кут дифракції;  $D$  – період структури.

Середній показник заломлення, звісно, має залежити від будови компонентів РК, в першу чергу від поляризованості молекул [41–43]: вища поляризованість (довше супряження) відповідає більшому значенню  $n$ . Однак, експериментальні дані щодо  $n$  для більшості сполук, з яких складаються СЕРК,

відсутні. І, оскільки діапазон варіювання  $n$  для типових SmC матеріалів є досить невеликим, від 1.48 до 1.65 [44], відносна похибка у найгіршому випадку не перевищуватиме  $\pm 5\%$ . Отже, як і більшість авторів, ми прийmemo значення  $n = 1.5$  для СЕРК що містять переважно двокільчасті ароматичні сполуки, наприклад, фенілпіримідини, та  $n = 1.6$  – для біфенілпіримідинів, похідних терфенілдикарбонової кислоти, тощо.

Період структури ( $D$ ) в похилих шаруватих фазах залежить від їх їх типу – SmC\* (сегнетоелектрична) чи SmC<sub>A</sub>\* (антисегнетоелектрична).

У синклінній, SmC\*, мезофазі  $D = p_0/2$  (напівперіод кроку гелікоїда) для єдиного максимуму, який спостерігається у випадку нормального падіння світла на зразок ( $\alpha=90^\circ$ ) [41, 45, 46]. При похилому падінні світла ( $\alpha < 90^\circ$ ) поряд з короткохвильовим максимумом ( $D = p_0/2$ ), з'являється ще один пик з приблизно подвоєною довжиною хвилі, який відповідає повношагової періодичності  $D = p_0$  [41, 47, 48]. Тобто, рівняння 1.2 для сегнетоелектриків трансформується наступним чином:

$$p_0 = \lambda_{\max} / n, \text{ коли } \alpha = 90^\circ, \quad (1.3)$$

$$p_0 = \lambda_{\max} / 2n, \text{ коли } \alpha < 90^\circ, \quad (1.4)$$

Що стосується періодичності в антиклінних фазах, то в літературі існують деякі розбіжності. Так, наприклад, в роботах [32, 45] вважають, що обидві вищезгадані формули справедливі і для антиклінної фази. Напроти, в роботі [46] для антиклінного впорядкування:

$$p_0 = 2\lambda_{\max} / n, \text{ коли } \alpha = 90^\circ, \quad (1.5)$$

Щодо співвідношення знаків спіралі в антиклінній SmC<sub>A</sub>\* фазі та в синклінній SmC\*, суперечок не знайдено, всі вважають їх протилежними [45–48].

Якщо  $n = 1.6$ , критичне значення кроку гелікоїда, нижче за яке дифракцію вже неможливо спостерігати у видимій області спектра при нормальному падінні світла на зразок, становить приблизно 240 нм. Кроки гелікоїда, коротші за цей критичний крок, називають *надкороткими*, або *субхвильовими*. Але можливість спостереження при похилому падінні світла другого максимуму, якому відповідає критичне значення кроку приблизно 130 нм, дозволяє оцінювати довжину хвилі максимуму селективного відбиття світла, яка знаходиться в ультрафіолетовій області спектра.

Проте, через власне поглинання органічними рідкокристалічними сполуками світла в УФ області, у такий спосіб неможливо виміряти прямі значення  $\lambda_{\max}$ , які відповідають повному періоду кроку гелікоїдальної структури менше ніж 350–300 нм. Тому, в рамках цього методу, оцінити значення кроку гелікоїда,  $p_0 < 130$  нм, можна лише шляхом екстраполяції температурних залежностей  $\lambda_{\max}$ . Найбільший крок, який можна так вимірювати, в очевидь обмежений поглинанням у ПЧ діапазоні і, за звичай, не перевищує 3000 нм.

**Спосіб Гранжана-Кано** [49] може бути використаний для вимірювання кроків гелікоїда в хіральных нематичних і смектичних РК. У випадку смектичних РК, вимірювання кроку проводиться в гомеотропних межових умовах у клиновидному зразку, в якому неспотворена гелікоїдальна структура може існувати тільки в

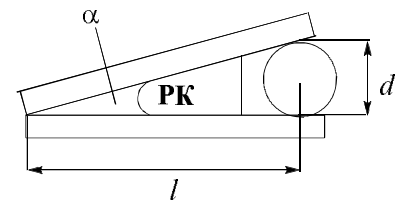


Рисунок 1.10 Схематичне зображення клиновидної комірки.  $\alpha$  – кут нахилу,  $l$  – довжина зразка,  $d$  – товщина спейсера

тих місцях, де товщина зразка кратна половині кроку гелікоїда. На сусідніх ділянках, де товщина більше або менше оптимальної, гелікоїдальна структура змушена деформуватися, щонайбільше півкроку. Досягнувши цієї межі, крок гелікоїда стрибком змінюється на один період. У цьому місці виникає лінія розриву оптичної безперервності середовища – *лінійна дисклінація*.

Даний метод заснований на припущенні, що дисклінації на всіх ділянках комірки розташовані на однаковій відстані від тих областей, куди формується без деформації ціле число напівобертів гелікоїда. У цьому разі крок гелікоїда виражається як  $p_0 = 2x \cdot \operatorname{tg} \alpha$ , де  $x$  відстань між дисклінаціями,  $\operatorname{tg} \alpha = d/l$  (рис. 1.10). Для вимірювання відстані між лініями дисклінацій використовується поляризаційний мікроскоп. Галузь застосування цього методу обмежена визначенням великих ( $>1$  мкм) кроків гелікоїда [50]. Причинами цього є труднощі формування необхідних РК комірок з дуже малим кутом нахилу і забезпечення в них необхідної орієнтації шару РК в гомеотропних межових умовах. Вочевидь, це потребує розробки, щонайменше, нових спеціальних гомеотропних орієтантів, які б забезпечували надійне зчеплення РК з внутрішніми поверхнями РК комірок.

**Спосіб плоскої краплі** базується на мікроскопічному дослідженні плоскої краплі РК (рис. 1.11) і візуальному виявленню інтерференційних смуг Френеля, область між якими буде відповідати перепаду товщини краплі на  $\lambda/2n$ , де  $\lambda$  – довжина хвилі опромінюючого світла, і  $n$  – показник заломлення. Як і у методі Гранжана-Кано, подальше оцінювання кроку гелікоїда виконується шляхом підрахунку ліній, які потрапили у вказану область.

В літературі є декілька прикладів застосування цього методу для визначення кроків гелікоїда в високозакручених смектичних  $C^*$  РК [51, 52], однак всі ці роботи виконані лише однією групою авторів. Крім цього, в них відсутня незалежна перевірка результатів вимірювання, систематичне вивчення області застосування методу або, принаймні, узгодженість з електрооптичними властивостями РК, залежними від кроку гелікоїда.

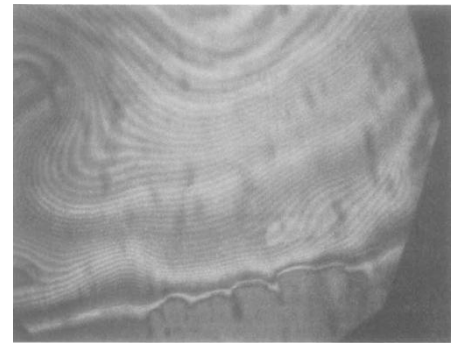


Рисунок 1.11 Мікрофотографія плоскої краплі хірального смектичного РК [52]

Також крок гелікоїда СЕРК можна оцінити і у непрямий спосіб, **через час релаксації ( $\tau_r$ ) СЕРК матеріалу після прикладення електричного поля певної послідовності** (чергування прямокутних імпульсів та нульового поля, див. підрозділ 1.2.2, рівняння 1.7). Однак, з рівняння видно, що крок гелікоїда – не єдиний параметр, який визначає час релаксації. В залежності від теоретичної моделі, необхідно враховувати зміну модуля пружності та кута нахилу, які також можуть залежати від складу СЕРК матеріалу, в тому числі, і при зміні концентрації ХК. Таким чином, визначення усєї низки необхідних параметрів, додатково до часу релаксації, значно ускладнює експеримент і тому має досить обмежене використання.

Отже, з огляду методів визначення кроку гелікоїда в похилих смектичних РК та бажаного діапазону його варіювання згідно основної мети роботи, ми дійшли висновку, що для щільно закручених матеріалів (діапазон кроків від  $\sim 110$  нм до 300 нм) найбільш зручним та надійним є метод, що ґрунтується на селективному відбитті світла при нормальному чи похилому його падінні.

## 1.2 Електрооптичні ефекти у сегнетоелектричних РК

В данному підрозділі наведено огляд фізичних основ найбільш поширених електрооптичних ефектів в  $SmC^*$ -фазах, вказані їх переваги, недоліки та найбільш придатні області практичного застосування. Наприкінці розділу буде надана порівняльна таблиця основних характеристик усіх розглянутих ефектів. Досить зручно класифікувати електрооптичні ефекти в хіральных похилих смектичних фазах за співвідношенням кроку спіралі та товщини комірки [5].

### 1.2.1 Ефект Кларка-Лагервола (SSFLC)

Історично першим і тому найбільш дослідженим з усіх електрооптичних ефектів у СЕРК є ефект Кларка-Лагервола [7]. Ефект реалізують при планарній орієнтації директора СЕРК (площини смектичних шарів перпендикулярні скляним підкладкам), в структурі «книжкової полиці» (*bookshelf geometry*), яка утворюється за умови прямування кроку гелікоїда  $p_0$  до нескінченності (рис. 1.12). Переорієнтація директора відбувається внаслідок взаємодії  $P_S$  з електричним полем  $E$ , оскільки рівноважний стан вектора  $P_S$  у полі  $E$  досягається за умови  $P_S \parallel E$ . Директор

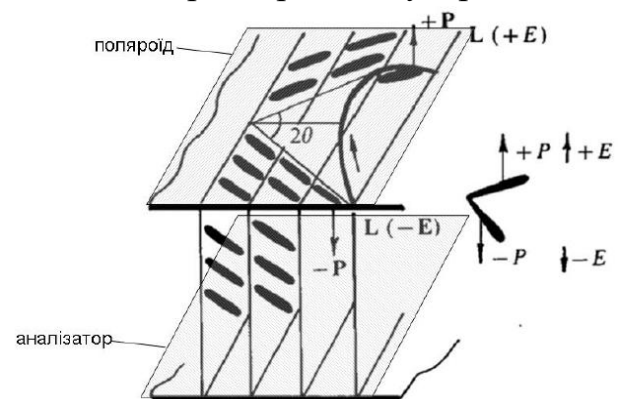


Рисунок 1.12 Ефект Кларка-Лагервола. Переорієнтація директора в залежності від знаку зовнішнього електричного поля на кут  $2\theta$

змінює свій напрямок уздовж твірної конуса на кут  $2\theta$ . Максимальна інтенсивність світла, яке проходить крізь комірку, спостерігається, коли площина поляризації світла перпендикулярна напрямку директора у смектичних шарах. І навпаки, за паралельності площини поляризованого світла напрямкові директора світло крізь електрооптичну комірку не проходить.

Ефект Кларка-Лагервола може бути реалізовано лише при значеннях  $p_0 \gg L$ . На практиці, виконання цієї умови можливо у випадках, коли  $33$  хіральных домішок дуже мала, або коли використовується їх суміш з протилежним знаком

закручування. Було також встановлено, що повна компенсація  $p_0$  не є обов'язковою: при досить великих власних кроках РК матеріалу відсутність гелікоїда в робочій комірці може бути досягнута за рахунок енергії взаємодії РК з обмежуючими його твердими поверхнями, тому цей ефект й отримав назву «поверхнево стабілізованої структури СЕРК» (*Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal, SSFLC*) [7].

Час електрооптичного відгуку в SSFLC визначається часом переорієнтації директора СЕРК (див. рівняння 1.6), який є на декілька порядків меншим, ніж час перемикання в електрооптичних ефектах у нематичних РК [5], оскільки молекули СЕРК, на відміну від нематичних РК (де директор з планарної орієнтації має переорієнтовуватись на гомеотропну, тобто на  $90^\circ$ ), виконують значно менше рухів для досягнення рівноваги (рис. 1.12). До того ж, в SSFLC надмолекулярна переорієнтація переважно відбувається за рахунок міжшарового ковзання за кутом  $\varphi$ , а відповідний коефіцієнт вязкості  $\gamma_\varphi$  помітно менший від загального.

$$\tau = \gamma_\varphi / P_s E \quad (1.6)$$

Таким чином, дуже короткий час відгуку у СЕРК відкрив шляхи до створення швидкодіючих дисплеїв та інших електрооптичних приладів для фотоніки нового покоління. Саме завдяки цьому, починаючи з 1980 рр., було виконано величезну кількість досліджень з розробки матеріалів, зокрема хіральных компонентів, для використання в ефекті Кларка-Лагервола, націлених на створення СЕРК з нескінченно великим кроком надмолекулярного гелікоїда, або на компенсацію кроку гелікоїда за рахунок використання хіральных компонентів із співпадаючими знаками  $P_s$  і протилежними знаками закручування, або на придушення і розкручування гелікоїдальної структури СЕРК в електрооптичних комірках технологічними засобами [53–55].

Однак, пізніше було виявлено [8, 56], що наявність матеріалу з дуже великим кроком гелікоїда (тобто коли  $p_0$  прямує до нескінченності), не вирішує повністю проблему формування монодоменого бездефектного зразка РК у електрооптичній комірці. На заводі стала також низька шокостаійкість (властивість робочого середовища в даних умовах електрооптичної комірки повертатися у вихідний стан після помітного тиснення на площину екрану), низька контрастність зображення тощо.



Так, ще на початку 1990 рр. були виготовлені пілотні партії СЕРК дисплеїв на SSFLC ефекті [57–59], але технологічні труднощі та зазначені вище недоліки завадили економічній привабливості таких пристроїв.

Все це привело до того, що, незважаючи на багаторічні зусилля, ефект SSFLC на сьогодні не знайшов промислового впровадження.

### 1.2.2 Ефект деформації гелікоїда сегнетоелектричних РК

Електрична модуляція гелікоїдальної структури, і пов'язаний з нею електрооптичний ефект деформації гелікоїда СЕРК (*Deformed Helix Ferroelectric, DHF*) спостерігалися вже в першій роботі Мейєра [6], де було повідомлено про відкриття сегнетоелектрики в РК. Перше ретельне дослідження та опис цього ефекту було виконано Бересневим із співавторами [60, 61].

Передумова спостереження ефекту: товщина шару РК в комірці має бути набагато менша за крок гелікоїда  $p_0 \ll d$ . Електрооптична комірка для реалізації ефекту DHF показана на рис. 1.13 (а). Поляризатор на першій підкладці утворює деякий кут із віссю гелікоїда, а аналізатор є схрещеним з поляризатором, шари СЕРК є перпендикулярними до підкладок. Довжина хвилі світла має бути достатньо більшою за крок гелікоїда задля запобігання небажаних дифракційних ефектів і дії виключно в якості пластини з двопронезаломленням. В присутності електричного поля гелікоїдальна структура СЕРК деформується таким чином, що відповідна залежність розподілення директора  $\cos\varphi$  від координати  $2\pi z/R_0$  симетрично коливається у електричному полі  $\pm E$  (рис. 1.13 (б)).

Ці коливання приводять до зміни ефективного показника заломлення, і, таким чином, виникає електрично кероване двопронезаломлення. Цей ефект має місце до досягнення електричного поля розкручування спіральної структури гелікоїда СЕРК [8]. На відміну від ефекту SSFLC (рівняння 1.6, стор. 40), часи включення ( $\tau_{on}$ ) та виключення (релаксації,  $\tau_r$ ) в ефекті DHF не залежить від  $P_S$  і прикладеного поля, але пропорційні  $p_0^2$  за рівнянням:

$$\tau_r = \frac{\gamma_\varphi p_0^2}{2\pi K_\varphi \sin^2 \theta} \quad (1.7)$$

де  $\gamma_\varphi$  – обертальна в'язкість,  $K_\varphi$  – модуль пружності спіральної структури.

Таким чином, щільний крок спіральної структури гелікоїда потрібен для суттєвого скорочення часу відгуку і для придушення небажаних дифракційних ефектів селективного відбиття світла у видимому діапазоні [25, 30].

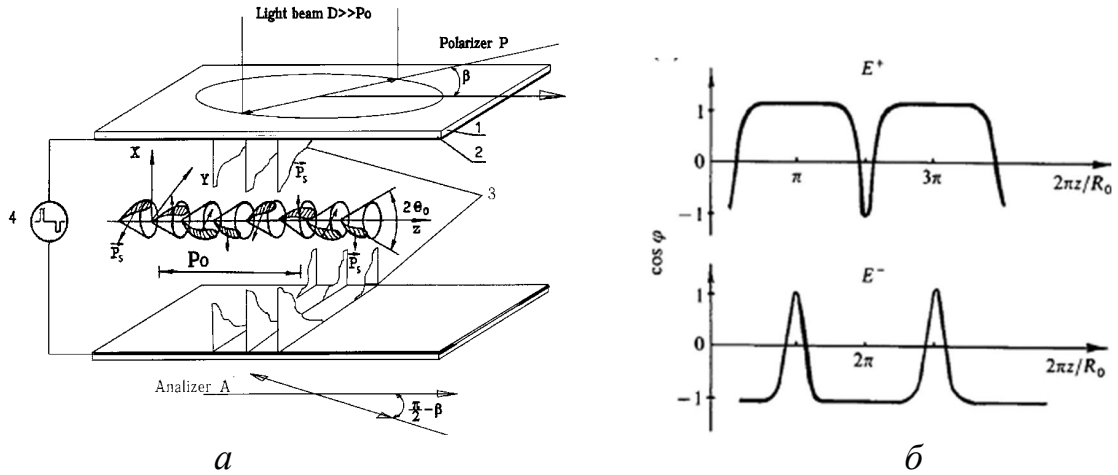


Рисунок 1.13 Гелікоїдальна структура  $SmC^*$  фази у рідкокристалічній комірці. 1 – скляні підкладки, 2 – струмопровідні напрямні шари, 3 – смектичні шари, 4 – генератор електричного струму [30] (а). Електрооптична модуляція гелікоїдальної структури СЕРК (б)

Світлопроникність в DHF ефекті може бути описана формулою [5, 62]:

$$I = \sin^2(2(\beta - \alpha(z)) \sin^2(\Delta n(z) \pi \Delta n d / \lambda) \quad (1.8)$$

де  $\beta$  це кут між напрямком вісі гелікоїда та поляризатора.

Два параметри в цьому рівнянні суттєво залежить від кута нахилу:  $\alpha(z)$  та  $\Delta n(z)$ . Параметр  $\alpha(z)$  – це кут між двома проекціями оптичної вісі: на  $u$ - $z$  площину поляризації та вісь  $z$ ;  $\alpha(z)$  обчислюється за формулою:

$$\alpha(z) = \arctan(\operatorname{tg} \theta \cdot \cos \varphi(z)) \quad (1.9)$$

де  $\theta$  кут нахилу молекул в смектичному шарі.

Параметр  $\Delta n(z) = n_{\text{eff}}(z) - n_\perp$  - це ефективне двопронезаломлення:

$$n_{\text{eff}} = \frac{n_\parallel n_\perp}{[n_\perp^2 + (n_\parallel^2 - n_\perp^2) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi]^{1/2}} \quad (1.10)$$

Отже, максимальне світлопропускання має місце коли  $\alpha(z) = 45^\circ$  та  $\Delta n(z)d = \lambda/2$ . Слід зауважити, до значення кута нахилу в  $45^\circ$  отримати не так просто. До того ж, при таких кутах в'язкість яка правило сильно зростає. І в той

же час, зниження кута нахилу до 39–40 ° дає зовсім незначну втрату в пропусканні, що треба враховувати при оптимізації складу DHFLC.

### 1.2.3 Ефект Кера у вертикально орієнтованих сегнетоелектричних РК

В роботах [63, 64] були описані теоретичні та експериментальні основи ефекту Кера у вертикально орієнтованих СЕРК з деформованим гелікоїдом. По суті, це є ефект DHF, але в гомеотропних межових умовах. Принцип роботи цього ефекту полягає у тому, що у вертикально орієнтованих СЕРК оптична вісь ( $PA$ ) у зовнішньому електричному полі повертається на деякий кут  $\alpha$  (рис 1.14). У випадку СЕРК матеріалів, коефіцієнт пропорційності між двопронезаломленням та квадратом напруженості прикладеного поля має вигляд:

$$K_{\text{ker}} = \frac{n_p}{\lambda} \frac{\varepsilon_e - \varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_e + \varepsilon_{\perp}} \frac{P_s^2 p_0^4}{32\pi^2 K^2 \sin^4 \theta} \quad (1.11)$$

З рівняння 1.11 видно, що зростання  $P_s$  та кроку гелікоїда  $p_0$  має збільшувати константу Кера ( $K_{\text{ker}}$ ). Однак, (а) крок  $p_0$  має бути достатньо малим, для того щоб забезпечувати знаходження смуги селективного відбиття світла в УФ-області для запобігання ефектів дифракції світла та обертання площини поляризації у видимому діапазоні спектра, (б) підвищення  $P_s$  СЕРК композиції взагалі може збільшувати обертаельну в'язкість композиції і, таким чином, збільшувати час електрооптичного відгуку. Таким чином, має бути досягнений компроміс між високим значенням  $K_{\text{ker}}$  та часом електрооптичного відгуку.

Час відгуку в ефекті Керра у СЕРК, аналогічно ефекту DHF, залежить від обертаельної в'язкості та кроку гелікоїдальної спіралі СЕРК (див. рівняння 1.7, стор. 41). У роботі [64] було показано, що середній час відгуку складає приблизно 100 мікросекунд.

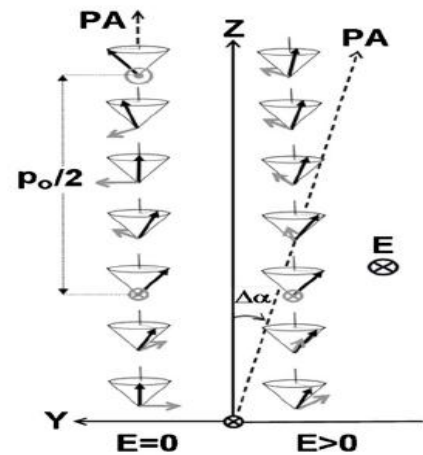


Рисунок 1.14 Ефект Кера у вертикально орієнтованих СЕРК. Напрямок оптичної осі ( $PA$ ) без поля та у зовнішньому електричному полі [8]

### 1.2.4 Ефект придушення гелікоїда електричним полем

Нещодавно було відкрито новий електрооптичний ефект у СЕРК [8, 65], який авторам було названо «ефектом придушення гелікоїда СЕРК електричним полем» (*Electrically Suppressed Helix, ESH*). При планарній орієнтації СЕРК, при умові  $p_0 \approx d$ , гелікоїд знаходиться в частково порушеному стані після досягнення порогового значення напруги спіральна структура гелікоїда повністю розкручується електричним полем, і відбувається різка зміна двоприменезаломлення. Динаміка фізичного принципу ефекту ESH майже ідентична ефекту SSFLC (див. обговорення рис. 1.12, стор. 39). Суттєвою різницею є те, що у ефекті ESH бістабільна структура СЕРК утворюється за рахунок розкручування надмолекулярного гелікоїда під дією електричного поля замість стабілізації поверхнею підкладок комірки. Окрім цього, керування двоприменезаломленням розкрученого полем гелікоїда не потребує високих напруг. Типові керуючі напруги у ефекті ESH становлять 1–3 В.

Виходячи з теорії, для СЕРК матеріали для використання в ефекті ESH повинні проявляти високу спонтанну поляризацію та мати  $p_0 \leq d$  (товщині шару). Стверджується, що ефект ESH характеризується дуже високим контрастом, надшвидким перемиканням і високою шоковою стійкістю.

### 1.2.5 Порівняння перспективних ефектів у сегнетоелектричних РК

Ефекти, пов'язані з деформацією спіральної структури гелікоїда СЕРК, у порівнянні з найбільш відомим ефектом Кларка–Лагервола мають декілька важливих з практичної точки зору переваг.

Порівняння основних електрооптичних ефектів у SmC\* мезофазі наведене в таблиці 1.1.

По-перше, висока швидкодія ефектів типу DHF (таблиця 1.1, пп. 3, 4) досягається при відносно невеликих керуючих напругах (рис. 1.15). Це є наслідком того, що модуляція двоприменезаломлення і пов'язана з нею зміна інтенсивності світла, що проходить крізь комірку, обумовлені невеликими деформаціями

азимутального кута закручування директора поблизу положення рівноваги. Деформація СЕРК в ефекті досягається за як завгодно малих напруг, тому час заримки, який може бути досить великим в ефекті SSFLC, в даному випадку дорівнює нулю. По-друге, ефект DHF є менш чутливими до обробки підкладок і змін товщини поблизу оптимального середнього значення. Крім цього, ефективне значення двопронезаломлення в ефекті деформованої гелікоїдальної структури залежить від кута нахилу і при  $\theta = 36^\circ$  є приблизно у півтора рази меншим, ніж у ефекті Кларка-Лагервола (див. рівняння 1.10). І нарешті, ефект DHF дозволяє реалізувати шкалу сірості. Крім того, поблизу напруги розкрутки гелікоїда СЕРК можна отримати довгострокову оптичну пам'ять.

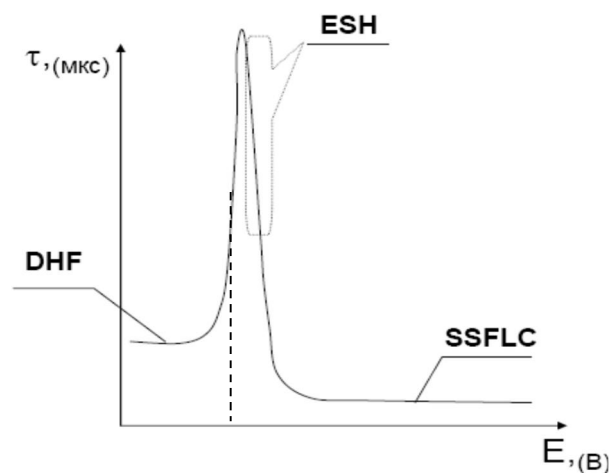


Рисунок 1.15 Загальний вигляд залежності часу електрооптичного перемикавання від прикладеного поля.  $E = E_c$  критичне поле, при якому гелікоїд повністю розкручується. Ефект DHF реалізується у будь-якій точці до цього максимуму, SSFLC – після повного розкручування гелікоїда. Ефект ESH реалізується після значень  $E_c$  області розкручування гелікоїда

Отже, слід зазначити, що ефекти деформованої гелікоїдальної структури СЕРК становлять вагому конкуренцію ефекту Кларка-Лагервола в електрооптичних приладах для фотоніки.

Оскільки більшість СЕРК матеріалів розроблялась з урахуванням вимог до SSFLC, які суттєво відрізняються від сучасних електрооптичних ефектів, для їх реалізації потрібні нові матеріалів, які, поряд з високою  $P_S$ , мали б щільні (ефекти DHF (п. 3) і Кера (п. 4)) або помірні (ESH, п. 2) кроки гелікоїда, низьку обертальну в'язкість та відповідні значення кута нахилу (див. табл. 1.1).

Таблиця 1.1

## Порівняння електрооптичних ефектів у СЕРК

Властивості	Ефект Кларка-Лагервола (SSFLC)	Придушення спіралі електричним полем (ESH)	Деформація спіралі (DHF)	Ефект Кера у СЕРК з деформацією спіралі (VADHFLC)
Залежність часу відгуку <sup>1)</sup>	$\tau = \frac{\gamma_{\varphi}}{P_s E}$	$\tau = \frac{\gamma_{\varphi}}{P_s E}$	$\tau = \frac{\gamma_{\varphi} P_0^2}{4\pi^2 K_h}$	$\tau = \frac{\gamma_{\varphi} P_0^2}{4\pi^2 K_h}$
Крок спіралі ( $p_0$ ), мкм	>5	0,7–1,5	<0,13	0,13–0,24
Відношення кроку до товщини комірки ( $d$ )	$p_0 \gg d$	$p_0 \leq d$	$p_0 \ll d$	$p_0 \ll d$
Спонтанна поляризація ( $P_s$ ), нКл/см <sup>2</sup>	20–60	40–80	>150	>150
Керуюча напруга, В	10–30	1,5–3,0	3–10	15–20
Гистерезис	+	–	–	–
Орієнтація у комірниці	планарна	планарна	планарна	гомеотропна
Контраст	1–100 : 1	~10 000 : 1	~800 : 1	~1 000 : 1
Шокова стійкість	низька	найбільша	низька	помірна
Керуюча схема	цифрова	цифрова	аналогова	аналогова
Недоліки	складність отримання монодоменого шару в комірниці	вужький температурний інтервал високого контрасту	дифракція при $p_0 > 240$ нм	дифракція при $p_0 > 240$ нм

Примітки:

1)  $\tau$  – час електрооптичного відгуку СЕРК матеріалу,  $\gamma_{\varphi}$  – обертальна в'язкість,  $P_s$  – спонтанна поляризація,  $E$  – напруженість прикладеного електричного поля,  $p_0$  – крок спіралі,  $K_h$  – константа пружності спіралі.

### 1.3 СЕРК матеріали з короткими кроками гелікоїда

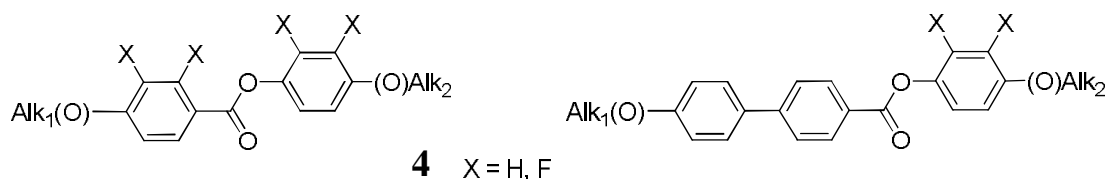
#### 1.3.1 Ахіральні компоненти

Як було зазначено в підрозділі 1.1.1, необхідного комплексу властивостей вдається досягти за рахунок використання зазвичай багатокомпонентних сумішей сполук, молекули яких, як показано на рис. 1.16, взагалі складаються з анізотричного «жорсткого остова», який на обох кінцях сполучений через місткові групи **B** з протяжними термінальними замісниками  $R_1$  та  $R_2$ .



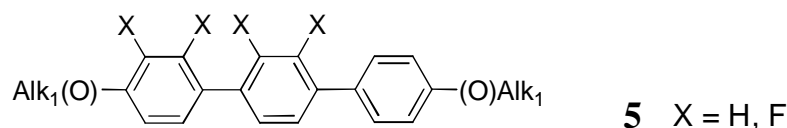
Рисунок 1.16 Загальна форма молекул ахіральних компонентів СЕРК

Першими дослідженими РК матеріалами з похилою смектичною фазою є відносно легкодоступні естери **4**.



Проте суттєвим недоліком цих сполук є високі температури топлення (37–88 °С) і відносно низька термостабільність (49–129 °С) смектичної *C* фази.

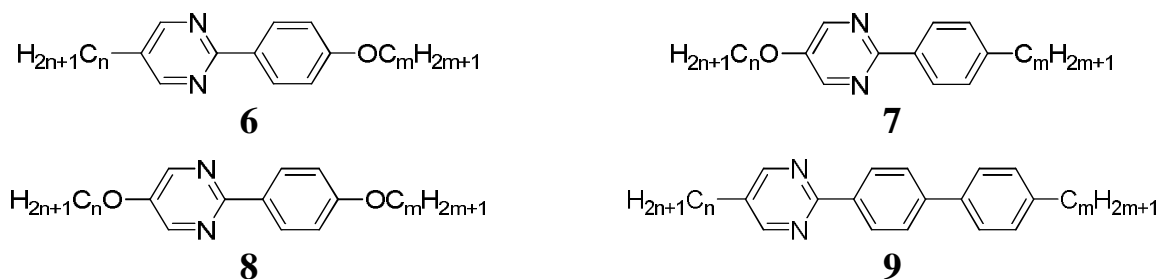
Також відомими є суміші фторованих похідних терфенілу **5**, які проявляють низькотопну, широкотемпературну SmC мезофазу.



У більшості випадків суміші таких сполук мають сприятливу для практичного застосування в'язкість, однак складний багатадійний синтез робить їх нерентабельними для промислового впровадження.

І нарешті, найбільш затребуваними компонентами СЕРК матеріалів в дослідницькій і технологічній практиці на сьогодні є 2,5-дизаміщені похідні феніл- та біфенілпіримідинів **6–9** [66, 67].

Загалом на теперішній час в якості ахіральних компонентів СЕРК композицій описано близько 130 таких сполук [44].



$$n = 2-15, m = 1-18$$

Їх широка розповсюдженість пов'язана, насамперед, з відносно легкою синтетичною доступністю, сприятливим сполученням мезогенних властивостей, а також можливістю широкого варіювання РК поліморфізму і термічних властивостей мезофаз за рахунок використання евтектичних сумішей, які містять два або більше 2-арилпіримідинів.

На сьогодні найкращим способом синтезу РК піримідинів **6–9** є формування піримідинового циклу шляхом взаємодії адуктів Вільсмаєра **12**, які отримують з відповідних диалкілацеталів альдегідів **10**, з гідрохлоридами бензамідинів **13** в основному середовищі без виділення проміжної солі (схема 1.1) [68, 69].

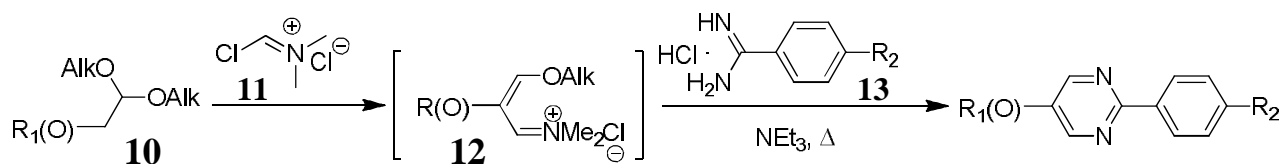


Схема 1.1

### 1.3.2 Хіральні компоненти

Як було зазначено раніше (див. підрозділ 1.2.5), структурний дизайн хіральних компонентів СЕРК матеріалів зазвичай був спрямований на отримання сполук, які, поряд з високою спонтанною поляризацією та низькою обертальною в'язкістю, проявляють якомога меншу закручуючу здатність [70]. Однак для практичної реалізації сучасних електрооптичних ефектів у СЕРК існує потреба в матеріалах не тільки з високою  $P_S$  та низькою  $\gamma_\phi$ , але й з щільними кроками гелікоїда.

Оскільки значення кроку гелікоїда зворотно пропорційні концентрації хіральних компонентів (див. рівняння 1.1, стор. 34), найбільш очевидним є прямий підхід до розробки сильно закручених СЕРК матеріалів, який полягає в складанні сумішей виключно з хіральних мезогенних сполук. Так, в роботах [71–75] з



використанням виключно хіральних мезогенів (рис. 1.17) були розроблені матеріали з субхвильовим кроком гелікоїда ( $p_0 \cong 106\text{--}300$  нм). Проте практично у всіх цих роботах не наведені дані щодо обертальної в'язкості ( $\gamma_\phi$ ) та/або часу електрооптичного відгуку ( $\tau_r$ ) матеріалів. Лише у випадку матеріалів на основі похідних **15** був визначений [74] час електрооптичного відгуку (390 мкс), який є занадто великим для практичного використання.

Оцінити швидкодію вказаних матеріалів можна лише за наведених даних частот Голдстоуновської моди ( $f_{GM}$ ) з використанням рівняння  $\tau_r = (2\pi f_{GM})^{-1}$  [76]. Так, наведені в роботах [72, 73, 75] значення  $f_{GM} \cong 0,08\text{--}0,8$  кГц відповідають значенням часу електрооптичного відгуку на рівні  $\tau_r \cong 200\text{--}2000$  мкс.

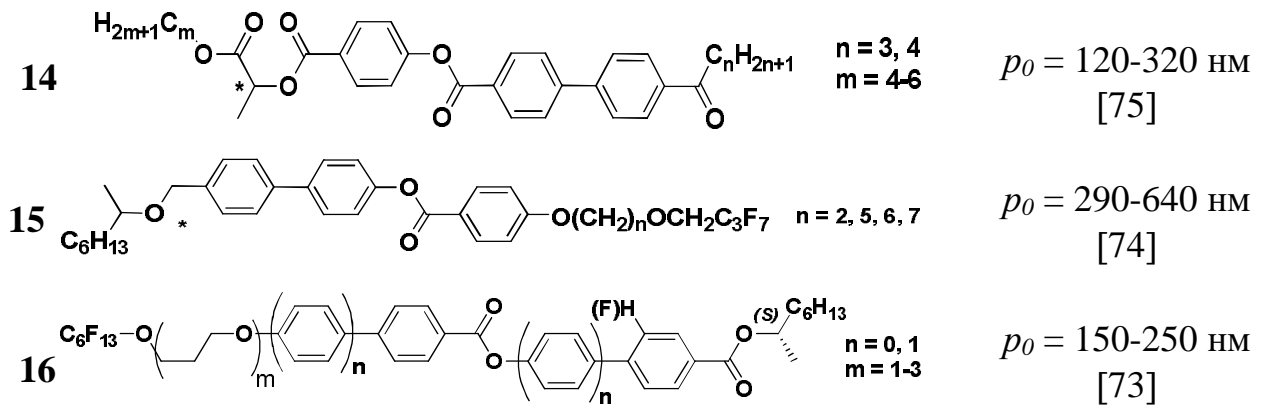


Рисунок 1.17 Хіральні смектичні РК із щільними кроками гелікоїда

Найбільш ймовірною причиною такої низької швидкодії є, певно, те, що у випадку молекул хіральних мезогенів з розгалуженими термінальними замісниками (див. підрозділ 1.1.1) вплив різкого зростання  $\gamma_\phi$  з концентрацією є більш вагомим, ніж підвищення швидкодії за рахунок зменшення  $p_0^2$  (рівняння 1.7, стор. 41).

Більшість сучасних немезогенних ХК у найкращому випадку забезпечує утворення гелікоїда з кроком 400–600 нм, що, по-перше, не дозволяє добитися високого контрасту електрооптичного елемента через паразитне розсіювання видимого світла (див. підрозділ 1.2.5), і, по-друге, робить неможливим значне підвищення швидкодії, оскільки часу відгуку у ефектах типу DHF залежить від кроку гелікоїда. На теперішній час відомою є вельми обмежена кількість ХК (таблиця 1.2), для яких можна очікувати здатності до індукції у ахіральній смектичній матриці

надмолекулярного гелікоїда із субхвильовим кроком та практично відсутні теоретичні дослідження щодо впливу молекулярної структури ХК на ЗЗ.

Переважає більшість систематичних досліджень зв'язку між молекулярною структурою хіральних сполук та їх закручуючими властивостями стосувались холестеричних РК. Високу ЗЗ мають ХК з якомога більшим *ступенем хіральності*, де ступень хіральності корелює з відмінністю замісників біля хірального центру за властивостями, в першу чергу за поляризованістю. Так було показано значне зростання ЗЗ в індукованих ХПК для сполук **18** та **19** (рис. 1.18) за умов заміни алкільного замісника більш поляризованим арильним циклом [77].

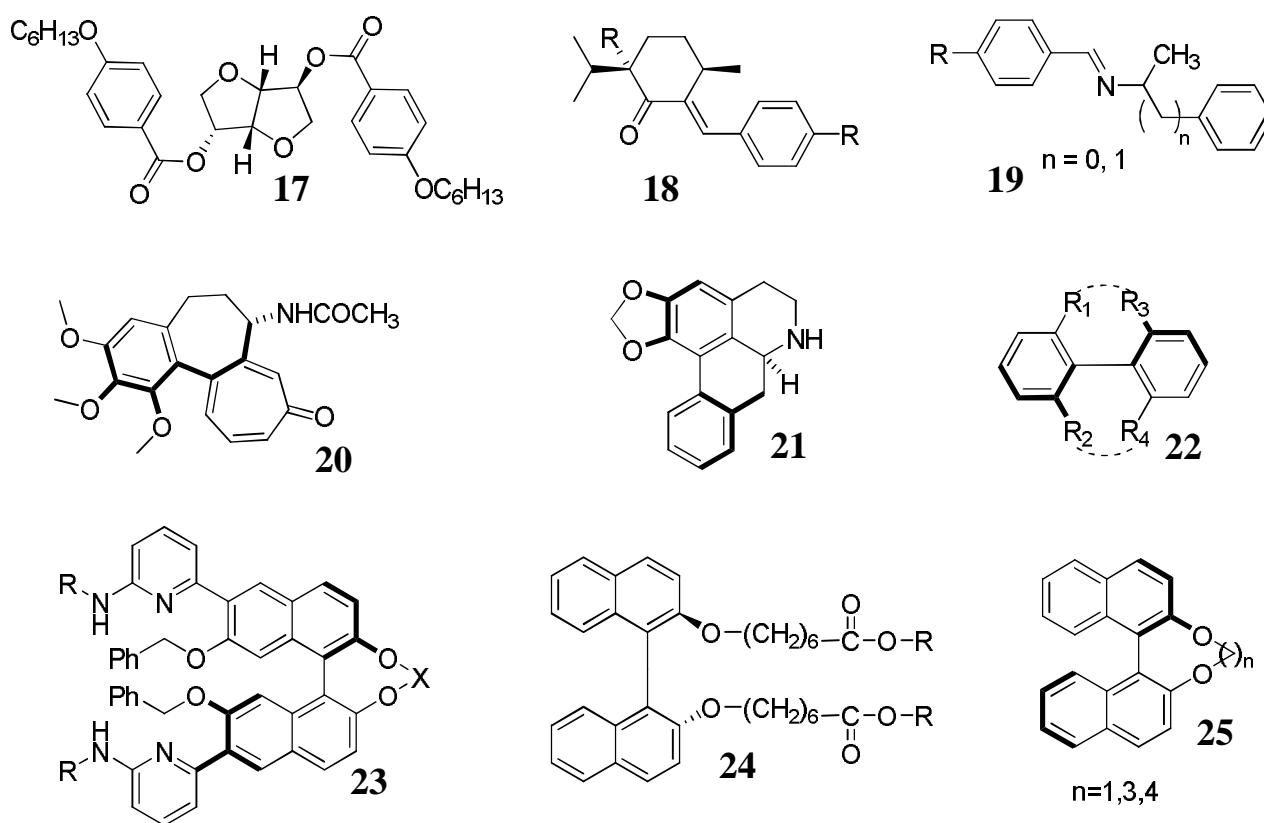


Рисунок 1.18 Високоєфективні хіральні компоненти N\* РК матеріалів

Проте найбільших значень закручуючої здатності в N\* системах вдалося досягти з використанням сполук, які взагалі містять стереоспецифічно скручені спіральні фрагменти, зокрема хіральні біарили **22** та **23** з аксіальною хіральністю. Хоча, навіть для високоєфективних ХК з центральною хіральністю **17** запорукою високої ЗЗ було визнане стереоспецифічне спіральне розташування поляризованих фрагментів у просторі [78, 79]. Варто зазначити, що коректність порівняння закручуючої здатності для різних ХК дещо ускладнюється тим, що, загалом,

досліджувані температурні залежності кроків гелікоїда індукованих СЕРК при варіюванні ахіральних матриць значно відрізняються.

У випадку індукованих холестеричних РК ЗЗ порівнюють при так званій *зведеної температури* ( $0.98 \times T_{\text{next}}$ , де  $T_{\text{next}}$  – температура фазового переходу з фази, яка досліджується, до більш високотемпературної фази). Проте у разі SmC\* при такому значенні зведеної температури часто ще має місце значна температурна залежність кроку гелікоїда. Тому, з метою порівняння, в таблиці зібрані найвищі значення ЗЗ, які можуть бути взяті або оцінені з літературних даних.

В таблиці 1.2 узагальнені дані щодо ЗЗ відомих хіральных компонентів СЕРК з малим кроком гелікоїда.

Одними із перших сполук (таблиця 1.2, п. 1), використаними для дослідження ефектів типу DHF (див. підрозділ 1.2.2), були немезогенні гомологічні діестери хральних алкан-2-олів і *n*-терфенілдикарбонової кислоти **26** (також відомі як ЛУЧ<sup>1</sup>), які у високих концентраціях (> 30 ваг. %) індукують у SmC мезофазі надмлекулярний гелікоїд з пограничним кроком близько 250 нм (чому відповідає закручуюча здатність не менше ніж  $\approx 13 \text{ мкм}^{-1}$ ). Недоліком цих хіральных компонентів є їх недостатньо висока ЗЗ, яка не дозволяє отримати істиносубхвльовий крок надмолекулярного гелікоїда, що приводить до низького контрастного відношення в ефекті DHF за рахунок паразитного розсіювання видимого світла.

В роботі [81] запропоновано в якості ХК з високою закручуючою здатністю у смектичних РК сполуку **27** (таблиця 1.2, п. 2). Для цієї сполуки повідомлені значення закручуючої здатності  $24 \text{ мкм}^{-1}$  (10 °С) і  $13 \text{ мкм}^{-1}$  (20 °С). Таке стрімке падіння ЗЗ з температурою (вже при 20 °С обчислене значення кроку гелікоїда композиції становить приблизно 830 нм) робить цю сполуку непридатною для практичного застосування. Окрім того, недоліком цього ХК є те, що крок гелікоїда, обчислений за повідомленої концентрації ХК (10 мол. %) і закручуючої здатності, становить щонайменше приблизно 460 нм.

---

<sup>1</sup> Назва «ЛУЧ» походить від прізвищ хіміків-розробників: Лосева М. Л., Усольцева В. А, Чернова Н. І.

Систематичні дослідження **33** були проведені для атропоізомерних біарильних похідних **28** (таблиця 1.2, п. 3). В роботі [82] показано, що **33** для таких сполук збільшується з подовженням термінальних алкільних ланцюгів і набуває максимального значення при  $n = 9$ . Проте перспективи отримання субхвильових кроків гелікоїда у СЕРК, індукованих цими сполуками за рахунок підвищення концентрації, уявляються обмеженими через виражений негативний вплив на температурний інтервал індукованої  $SmC^*$  мезофази. Окрім того недоліком атропоізомерних сполук **28** є пов'язана з їх молекулярною будовою (зокрема з наявністю в їх молекулах двох нітрогруп) мала розчинність в примідинових смектичних матрицях **6–9** (стор. 48).

В роботах [85, 86] було досліджено вплив протяжності термінальних алкільних ланцюгів в молекулах сполук **29** та **30**, які містять два «жорстких кістяки» (таблиця 1.2, пп. 4, 5) на їх закручуючу здатність. Молекули цих сполук, як вважається, розташовуються одночасно у двох суміжних смектичних шарах, і за індукцію надмолекулярної спіралі відповідає хіральний центр, що має перебувати у міжшаровому просторі, взаємодії в якому, із загальних міркувань, є відповідальними за утворення спіралі. На користь цих припущень свідчить кореляція між **33** цих хіральних компонентів та довжиною термінальних та/або проміжних алкільних ланцюгів (і, таким чином, відстанню між ароматичними фрагментами молекул цих хіральних компонентів), яка, в свою чергу, корелює з міжшаровою відстанню у  $SmC^*$  мезофазі. Недоліком сполук такого типу є притаманна їм схильність до значного підвищення в'язкості СЕРК матеріала.

Найбільш перспективними хіральними компонентами СЕРК матеріалів із субхвильовим кроком спіралі на теперішній час вважаються сполуки, в молекулах яких є атоми фтору поблизу хірального центра або безпосередньо зв'язані з ним [80]. Наприклад, в роботах [87, 88] з використанням суміші ізомерів **31** були отримані СЕРК композиції з кроком гелікоїда менше ніж 100 нм (таблиця 1.2, п. 6). Однак в зазначених публікаціях не повідомлений ні детальний склад досліджуваних СЕРК композицій, ні інші характеристики матеріалу. Окрім того, синтез ХК **31** потребує близько 25 стадій і тому має замалу рентабельність.



щодо експериментальної методики вимірювання такого короткого кроку, що не дозволяє робити висновки щодо певності отриманих результатів.

В роботах [9, 64] запропоновано використання сполуки **33** в якості ХК з високою закручуючою здатністю в СЕРК для реалізації ефекту DHF і ефекту Кера. На відміну від аналогічних дієстерів **26**, молекули яких не містять атомів фтора, СЕРК композиція цього хірального компонента з концентрацією 20 ваг. % не виявляє селективного відбиття світла у видимому діапазоні (що відповідає кроку гелікоїда, меншому за 240 нм, та закручуючій здатності не менше ніж приблизно  $21 \text{ мкм}^{-1}$ ), а також демонструє виражений ефект DHF з високим контрастним відношенням (більше ніж приблизно 300:1) і часом перемикання у субмілісекундному діапазоні (приблизно 120 мкс). Однак детального дослідження впливу варіювання молекулярної структури для цієї сполуки проведено не було.

## Висновки до розділу 1

1. Виходячи з практичних вимог до СЕРК матеріалів, придатних до застосування у сучасних електрооптичних ефектах, можна сформулювати *критерій мінімальної придатності* хіральних компонентів для практичного використання у СЕРК матеріалах з щільним кроком гелікоїда. В основу цього критерію можна покласти такі вимоги: 1) відносно невелика концентрація ХК (не більше ніж приблизно 12 мол. %, адже за такої концентрації ХК в'язкість СЕРК матеріалу та, відповідно, час його відгуку визначаються головним чином в'язкістю РК матриці [8, 30], і параметри індукованого СЕРК лінійно залежать від концентрації ХК), 2) знаходження другого максимуму дифракції в УФ-області, що відповідає  $p_0 < 130 \text{ нм}$ .

2. Використовуючи рівняння Брега, можна обчислити значення  $\beta$ , яке задовольняє такому критерію:  $\beta > 35 \text{ мкм}^{-1}$ . Його співставлення з даними таблиці 1.2 приводить до висновку, що критерію *мінімальної придатності* формально задовольняють лише дві з наведених сполук, а саме атропоізомерні сполуки **28** та бімезогенні похідні **29**. Проте практичне використання ХК **28** і **29**,

тим не менше, слід вважати обмеженим через притаманні їм інші специфічні недоліки (відповідно, низьку розчинність і негативний вплив на в'язкість).

3. Задоволення сучасних вимог до СЕРК матеріалів накладає додаткові обмеження на вибір придатних ХК. **По-перше**, задля забезпечення максимального контрастного відношення, ХК мають забезпечувати повну відсутність селективного відбиття світла у видимій області, тобто знаходження у УФ-області не тільки другого, але й першого максимуму дифракції, що відповідає досягненню кроку гелікоїда  $p_0 < 130$  нм. **По-друге**, досягнення максимального робочого діапазону температур СЕРК матеріала потребує значного «запасу закручування» задля забезпечення відсутності будь-якого селективного відбиття видимого світла у якомога більш широкому діапазоні температур. Урахування вищевказаних вимог після необхідних обчислень надає значення *критерію найбільшої придатності* ХК для практичного використання у СЕРК матеріалах з щільним кроком гелікоїда:  $\beta > 60$  мкм<sup>-1</sup>. Слід зазначити, що цьому критерію не відповідає жодна із сполук, наведених у таблиці 1.2.

4. Верхня межа закручуючої здатності хіральных компонентів СЕРК на даний момент фактично не відома. Тим більше, не є відомим характер можливих якісних перетворень у індукованій SmC\* мезофазі після досягнення цієї межі. І тому потреба у пошуку хіральных органічних сполук, здатних до індукції щільних кроків надмолекулярного гелікоїда, продовжує бути актуальною не тільки з практичної, але й з фундаментальної точки зору.

5. Розробка хіральных компонентів з високою закручуючою здатністю у смектичних мезофазах є дуже важливою як з фундаментальної точки зору – оскільки така робота супроводжується систематичним дослідженням впливу молекулярної структури на практично значущі параметри – так і з погляду практичного впровадження, адже таким чином створюється широкий асортимент ХК, які б виявляли необхідні у кожному конкретному випадку властивості для вдоволення потреб сучасних та перспективних електрооптичних ефектів.

## РОЗДІЛ 2

### ДИЗАЙН СТРУКТУРИ ЦІЛЬОВИХ СПОЛУК

Базовою структурою у даному дослідженні нами була обрана відома сполука **FOTDA-6** [9] (таблиця 1.2, п. 8, стор. 53). Вибір обумовлений тим, що серед описаних ХК для використання у СЕРК з малим кроком гелікоїда суттєвого зростання корисних показників ( $\beta$  і  $P_S$ ) без помітного погіршення інших практично важливих властивостей вдається досягти шляхом відносно простої заміни метильних груп біля хіральних центрів молекул трифторометильними, тобто переходом від сполук **26** (ЛУЧ; таблиця 1.2, п. 1) саме до **FOTDA-6**.

На наш погляд, висока ефективність сполук типу **FOTDA** у СЕРК обумовлена наявністю у молекулах двох гнучких, віддалених один від одного полярних хіральних фрагментів, які можуть рухатись майже незалежно один від одного, завдяки чому закручуюча здатність ХК фактично подвоюється за рахунок їх незалежного координованого впливу на суміжні смектичні шари. До того ж, наявність в молекулах ХК високополярної  $CF_3$  групи поблизу хірального центра сприяє зростанню ефективності індукування спонтанної поляризації у СЕРК матеріалах [80]. Тому ці два фактори є присутніми в усіх досліджуваних структурах ХК.

Утворення гелікоїда у випадку хіральних похилих смектичних мезофаз безумовно пов'язане із взаємодією між молекулами у суміжних смектичних шарах. Тому, довжина термінальних замісників в молекулах хіральних компонентів СЕРК матеріалів, на відміну від добре відомих закономірностей в індукованих холестеричних фазах [90, 91], має відігравати важливу роль в індукції надмолекулярного гелікоїда. Дійсно, на прикладі сполук **28** і **29** (таблиця 1.2, пп. 3, 4) було показано [82, 85], що існує суттєва залежність закручуючої здатності від довжини термінальних алкільних ланцюгів.

Таким чином, зміна довжини термінальних алкільних ланцюгів в молекулах ХК має бути важливим фактором впливу на 33 хіральних компонентів СЕРК матеріалів, і вона має бути вивчена у випадку сполук **FOTDA** [92].



Крутний момент між смектичними шарами може також передаватися і за рахунок диполь- або квадрупольної взаємодії між векторами  $P_S$ , як це вважали в роботах [87, 93]. Оскільки  $P_S$  пропорційна поперечній складовій дипольного моменту молекул ХК, його варіювання може стати додатковим фактором впливу на закручуючу здатність.

Таким чином, першим типом обраних структур є гомологічний ряд фторовмісних естерів терфенілдикарбонової кислоти (рис. 2.1):

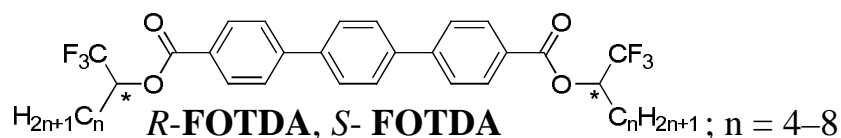


Рисунок 2.1 Структури цільових сполук **FOTDA-n**

Окрім цього, відомо [77, 90], що для індукованих холестеричних РК закручуюча здатність ХК з центральною хіральністю корелює з відмінністю замісників біля хірального центра (наприклад, з відмінністю у їх поляризовністях, ван-дер-ваальсових радіусах тощо) таким чином, що чим більшою є ця різниця, тим більшого значення закручуючої здатності слід очікувати. Проте вплив цього структурного фактора у випадку смектичних РК фактично не досліджували (див. підрозділ 1.3.2) і він також потребує вивчення.

Отже, наступним предметом дослідження ми пропонуємо сполуку, де термінальний алкільний ланцюг змінений на алкіларильний фрагмент [92] (рис. 2.2):

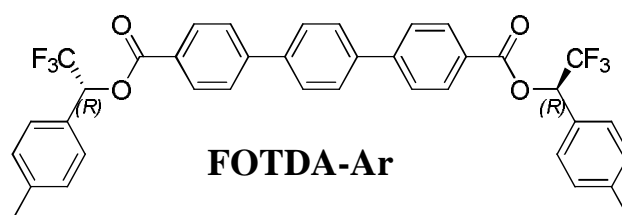


Рисунок 2.2 Структура цільової сполуки **FOTDA-Ar**

В СЕРК матеріалах часто використовують декілька хіральних компонентів, кожен з яких вносить відповідний внесок у загальні фізичні властивості матеріалу. Очевидно, що синергічний ефект залежить від абсолютної конфігурації, яка визначає знаки надмолекулярної спіралі та спонтанної поляризації, і дозволяє у широких межах контролювати властивості матеріалу в цілому [30]. Наприклад, сполучення хіральних компонентів з протилежними

знаками  $33$  і співпадаючими знаками  $P_S$  дає СЕРК матеріал із скомпенсованим закручуванням і високою спонтанною поляризацією (так званий безгелікоїдний  $SmC^*$ ), який є придатним до використання у ефекті бістабільності (див. підрозділ 1.2.1). Матеріал, який поєднує хіральні компоненти із співпадаючими знаками обох параметрів, має щільний крок надмолекулярного гелікоїда і високу  $P_S$ , що є передоумою у використанні в ефектах типу DHF (див. підрозділ 1.2.2).

Принципове значення має віддаленість в молекулі хіральних фрагментів один від одного, у сенсі – чи можлива взаємодія між ними, чи будуть ці групи впливати на конформаційний стан одна одної. Один випадок, коли хіральні фрагменти розташовані так, що їх конформаційне обертання ніяк не залежить одне від одного, наприклад, як термінальні замісники в сполуках ЛУЧ, **34** та FOTDA. В цих випадках властивості фактично адитивні по кожній з двох груп. Інша річ, коли обидві хіральні групи розташовані досить близько, так, що їх конформаційний стан є взаємозалежним.

Отже, подальша модифікація вже обраних нами сполук полягає у поєднанні в кожному термінальному заміснику молекули ХК декількох хіральних фрагментів, що має стати додатковим потужним засобом впливу на їх властивості. Загальним чином такі молекули можна зобразити як на рис. 2.3.

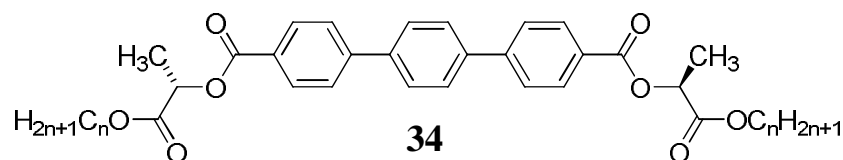


Рисунок 2.3 Загальна формула ХК, що поєднують декілька хіральних фрагментів ( $R^*1$ ,  $R^*2$ ) в кожному термінальному заміснику.  $B1$  та  $B2$  – місткові групи: метиленовий ланцюг, естерна, етерна функція тощо

Такими хіральними фрагментами можуть бути:

1) біфункціональний лактатний фрагмент:

- а) який дозволяє незалежну функціоналізацію як карбоксильної, так спиртової груп;
- б) використання лактатного фрагмента є відомим для естерів *n*-терфенілди-карбонової кислоти та *n*-алкіллактатів **34** які мають відносно високу спонтанну поляризацію [25,11, 12];



в) параметри сегнетоелектричних сполук і сумішей, які містять лактатний фрагмент часто мають слабку залежність від температури, що позитивно впливає на експлуатаційні характеристики; є певні підстави очікувати такий же ефект і у нових сполуках.

г) вихідною сировиною для синтезу сполук **34** є природна (*S*)-молочна кислота, що, з одного боку, робить ці похідні легкодоступними у енантімерно чистому вигляді та, з цієї точки зору, економічно привабливими, хоча й дещо обмежує доступність сполук **34** виключно у вигляді *S*-енантімерів;

2) 1,1,1-Трифтороалкан-2-ольний фрагмент, що входить до складу ХК **FOTDA**, для яких, на відміну від сполук **34**, відоме поєднання високої  $\beta$  та  $P_S$ .

Отже, іншим предметом дослідження нами обрані хіральні фторовмісні діестери *n*-терфенілдикарбонової кислоти **LACTAF-n** [94] (рис. 2.4).

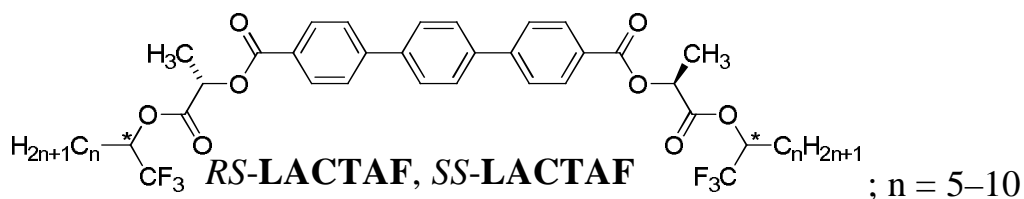


Рисунок 2.4 Структури цільових сполук **LACTAF-n**

## 2.1 Молекулярне моделювання цільових сполук

Перед проведенням синтезу доцільно було оцінити можливий ефект поєднання двох взаємовпливових хіральних фрагментів. Оскільки серед найбільш важливих параметрів СЕРК матеріалів – закручуючої здатності, кута нахилу, вязкості, спонтанної поляризації – тільки щодо  $P_S$  існує надійно встановлена кореляція з молекулярною структурою [95], що можна описати рівнянням:

$$P_i = \mu_{Li} \times ROF_i \times I / \varepsilon$$

де  $P_i$  – це поляризація  $i^{\text{го}}$  конформера,  $\mu_{Li}$  – поперечний дипольний момент, а  $ROF_i$  коефіцієнт обертальної орієнтації, число від нуля до одного, що описує ступінь обертання конформера.

Отже, ми провели оцінку можливого ефекту комбінації двох хіральних центрів в сполуках типу *RS*- та *SS*-**LACTAF-n** шляхом конформаційного аналізу модельних сполук (див. рис. 2.5) методом РМЗ.

Заради спрощення, замість повних формул цільових сполук ми взяли тільки їх «половинку», оскільки один термінальний замісник ніяк не впливає на конформаційний стан другого. До того ж, замість моделювання повного алкільного замісника ми обмежились його найпростішим аналогом – етильною групою.

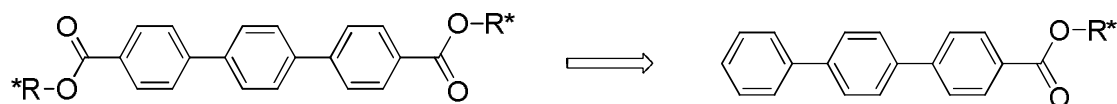


Рисунок 2.5 Спрощення структур ХК для проведення моделювання

Щодо довгої вісі молекули, в кожному окремому конформері вона проходить, вочевидь навкіс через терфенільне ядро, що обумовлено ангулярною орієнтацією термінального замісника. Як добре відомо, термінальний алкільний замісник в молекулах РК компонентів – це результат співіснування низки конформерів, які швидко переходять один в другий і, в результаті, їх можна описати як певний конус (рис. 2.6). В молекулах ахіральних сполук вісь цього «термінального конусу» майже продовжує довгу вісь жорсткого ядра, в той час коли для хральних сполук часто спостерігається певне відхилення вісі конусу, під більшим кутом до межі смектичних шарів, ніж в «ядра». Таке узагальнення є висновком з експериментальних спостережень, по-перше, коли величина кута нахилу, визначеного оптичним методом не співпадає з даними малокутового рентгенівського розсіювання. Це було також підтверджено даними ЯМР.

Треба зауважити, що у спрощених модельних сполуках (див. рис. 2.5), в кожному окремо взятому конформері, розрахована вісь інерції буде завжди відхилена у бік нахилу термінального замісника. Хоча, як ми тільки що зауважили, в реальності термінальний замісник через майже вільне його обертання утворює конус, і головна вісь інерції значно наближена до довгої вісі «жорсткого кістяку». Звичайно, цей результат можна отримати, якщо усереднити всі можливі конформери щодо обертання термінального замісника. Але це пов'язано з суттєвим збільшенням обсягу обчислень.

Отже, ми вважаємо, що для відстеження тенденцій зміни поперечного дипольного моменту в рядах близьких за типом сполук, можна брати за вісь інерції вісь терфенільного «жорсткого ядра», а для співставлення – головну вісь інерції кожного конформеру. Поперечну складову дипольного моменту у першому випадку розраховували як векторну суму обох проєкцій на площину YOZ, перпендикулярну найдовшій вісі терфенілу. А в другому, як векторну суму розрахованих у методі РМЗ складових диполю  $\mu_Y$  та  $\mu_Z$ , див. рис. 2.6. Розрахунки ми проводили тільки для одного конформеру, в якому термінальний замісник повернутий тільки в одну сторону відносно терфенільного ядра, другий, симетричний за кутом  $\alpha$  (див. позначення в таблицях 2.1 – 2.3), очевидно має всі ті ж самі характеристики (енергію, проєкцію диполю тощо).

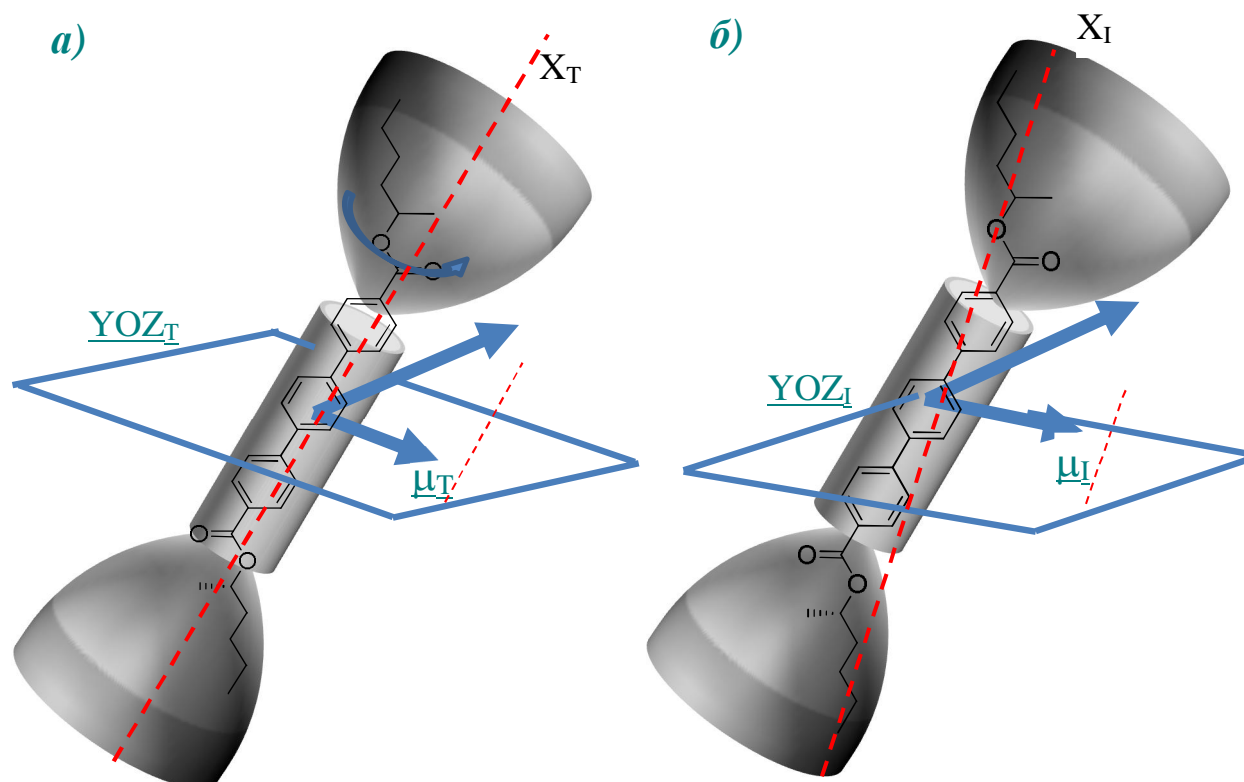


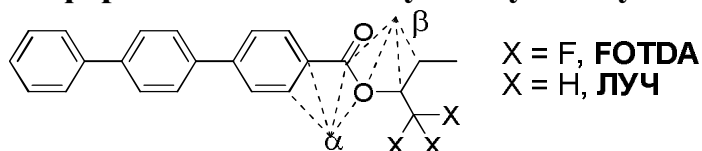
Рисунок 2.6 Схематичне зображення молекул ХК (на прикладі сполуки ЛУЧ) та їх довгих вісей ( $X$ ), перпендикулярної площини ( $YOZ$ ), дипольного моменту та його проєкції ( $\mu$ ) на площину  $YOZ$ . Довга вісь молекули проведена через вісь терфенілу,  $X_T$  (a) та головну вісь інерції конкретного конформеру,  $X_I$  (b)

Для сполук ряду **FOTDA** та **ЛУЧ** основні конформації визначаються варіацією за кутом  $\beta$ , їх всього дві, див. таблицю 2.1. Наявність лактатного фрагмента збільшила кількість кутів, що можуть вплинути на результативний

дипольний момент до 2-ох в сполуках типу **34** (таблиця 2.2) та трьох в SR- та SS-LACTAF (таблиця 2.3).

Таблиця 2.1

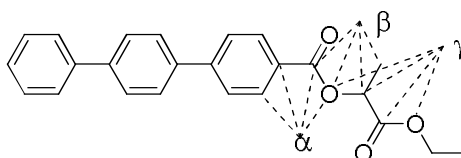
### Результати конформаційного аналізу сполук типу ЛУЧ та FOTDA



		FOTDA-2		ЛУЧ-1	
Конформер		1 0	2 1	1 1	1 2
Кут $\beta$		-120	60,4		
Проекції дипольно на вісі інерції, D	$\mu_x$	-2,768	3,192	1,272	1,165
	$\mu_y$	-1,103	2,356	0,871	1,217
	$\mu_z$	1,685	-1,708	-1,499	-0,959
Загальний дипольний момент $ \mu $		<b>3,423</b>	<b>4,604</b>	<b>2,150</b>	<b>1,939</b>
$\Delta H_{\text{PMЗ}}$ , ккал/моль		-174,710	-172,623	-23,451	-22,802
$\Delta\Delta H$ , ккал/моль		<b>0,000</b>	<b>2,087</b>	<b>0,000</b>	<b>0,649</b>
% at 298 K		97,1	2,9	75,0	25,0
Поперечна складова дипольного моменту, D <sup>**</sup> )					
Відносно вісі терфенілу $\mu_T$			<b>3,25</b>		<b>1,84</b>
Відносно вісі інерції конформеру, $\mu_i$			<b>2,04</b>		<b>1,69</b>

Таблиця 2.2

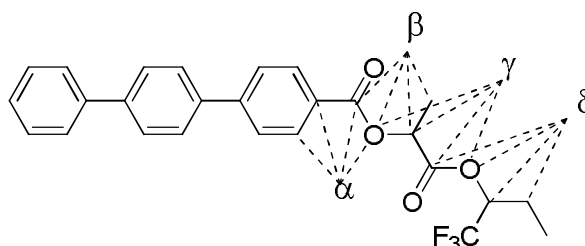
### Результати конформаційного аналізу сполук типу 34



34									
Конформер	1 1	1 2	1 3	2 1	2 2	2 3	3 1	3 2	3 3
Кут $\beta$									
Кут $\gamma$									
Проекції дипольно на вісі інерції, D									
$\mu_x$	0,897	3,470	3,325	0,567	3,309	3,452	-0,849	-1,562	2,742
$\mu_y$	1,095	-0,493	0,137	-0,464	0,122	0,416	1,053	-0,567	1,392
$\mu_z$	-1,400	-2,094	-1,914	-2,149	-1,927	2,033	1,445	-0,492	1,777
Загальний дипольний момент $ \mu $									
	<b>1,990</b>	<b>4,082</b>	<b>3,839</b>	<b>2,271</b>	<b>3,831</b>	<b>4,027</b>	<b>1,979</b>	<b>1,733</b>	<b>3,551</b>
$\Delta H_{\text{PMЗ}}$ , <sup>*)</sup>	-91,0	-90,3	-89,2	-89,3	-89,2	-90,5	-91,1	-90,6	-90,2
$\Delta\Delta H$ , <sup>*)</sup>	<b>0,094</b>	<b>0,822</b>	<b>1,970</b>	<b>1,833</b>	<b>1,960</b>	<b>0,665</b>	<b>0,000</b>	<b>0,571</b>	<b>0,966</b>
% at 298 K	<b>27,3</b>	8,0	1,2	1,4	1,2	10,4	<b>32,0</b>	12,2	6,3
Поперечна складова дипольного моменту, D <sup>**</sup> )	Відносно вісі терфенілу $\mu_T$								<b>1,70</b>
	Відносно вісі інерції конформеру, $\mu_i$								<b>1,76</b>

<sup>\*\*) Див. рисунок 2.6</sup>

## Результати конформаційного аналізу сполук SR- та SS-LACTAF



LACTAF-SR011-Ethyl								
Конформер	1 1 1	1 1 2	1 2 1	1 2 2	2 1 1	2 1 2	2 2 1	2 2 2
Кут $\beta$								
Кут $\gamma$								
Кут $\delta$								
Проекції диполю на вісі інерції, D								
$\mu_x$	3,072	-3,041	-4,431	-2,610	1,852	3,647	-5,227	-1,478
$\mu_y$	-2,506	1,952	-0,568	1,187	1,720	1,240	0,495	-1,335
$\mu_z$	-0,539	-2,956	-4,003	0,168	4,245	-0,687	-0,359	2,804
Загальний дипольний момент $ \mu $								
	<b>4,001</b>	<b>4,669</b>	<b>5,998</b>	<b>2,872</b>	<b>4,941</b>	<b>3,913</b>	<b>5,262</b>	<b>3,440</b>
$\Delta H_{PM3, *}$	-254,6	<b>-255,8</b>	-253, 0	-255,7	-252,1	-254,7	-248,6	-254,3
$\Delta\Delta H, *)$	1,171	<b>0,000</b>	2,839	0,104	3,728	1,341	7,186	1,491
% at 298 K	5,1	36,6	0,3	30,7	0,1	3,8	0,0	2,9
Поперечна складова дипольного моменту, D <sup>**</sup> )	<b>Відносно вісі терфенілу <math>\mu_T</math></b>							<b>2,31</b>
	<b>Відносно вісі інерції конформеру, <math>\mu_I</math></b>							<b>2,42</b>
LACTAF-SS011-Ethyl								
	1 1 1	1 1 2	1 2 1	1 2 2	2 1 1	2 1 2	2 2 1	2 2 2
Кут $\beta$								
Кут $\gamma$								
Кут $\delta$								
Проекції диполю на вісі інерції, D								
$\mu_x$	-1,032	-3,735	-5,002	1,825	2,002	-3,101	-2,936	4,056
$\mu_y$	3,545	0,681	0,516	0,893	3,097	1,493	-1,067	1,069
$\mu_z$	-2,453	-0,560	-0,093	-3,618	0,476	2,864	4,360	0,235
Загальний дипольний момент $ \mu $								
	<b>4,433</b>	<b>3,837</b>	<b>5,029</b>	<b>4,149</b>	<b>3,718</b>	<b>4,478</b>	<b>5,364</b>	<b>4,201</b>
$\Delta H_{PM3, *}$	<b>-254,4</b>	<b>-257,0</b>	-253,9	-255,7	-252,8	-254,8	-252,0	-255, 1
$\Delta\Delta H, *)$	<b>2,521</b>	<b>0,000</b>	<b>3,109</b>	<b>1,228</b>	<b>4,170</b>	<b>2,201</b>	<b>4,989</b>	<b>1,893</b>
% at 298 K	1,2	<b>82,6</b>	0,4	10,4	0,1	2,0	0,0	3,4
Поперечна складова дипольного моменту, D <sup>**</sup> )	<b>Відносно вісі терфенілу <math>\mu_T</math></b>							<b>1,44</b>
	<b>Відносно вісі інерції конформеру, <math>\mu_I</math></b>							<b>1,27</b>

\*) ккал/моль

\*\*) Див. рисунок 2.6

В таблиці 2.4 зведені осереднені результати конформаційного аналізу та оцінки поперечних складових дипольного моменту.

Таблиця 2.4

**Розраховані величини поперечної складової дипольних моментів у сполуках-прототипах (ЛУЧ, 34) та цільових сполуках (FOTDA, SR- та SS-LACTAF)**

Параметр	Тип сполуки				
	SS-LACTAF	LACT	ЛУЧ	FOTDA	SR-LACTAF
$\mu_{YZ}$	1.27	1.76	1.69	2.03	2.42
$\mu_T$	1.44	1.70	1.84	3.25	2.31
Очікувана $P_S$					

Зростання поперечного дипольного моменту, отже, й очікуваної спонтанної поляризації, (за даними розрахунків, див. табл. 2.4) при переході від сполук типу ЛУЧ до FOTDA є досить очевидним. Але, молекулярне моделювання виявило значну різницю в очікуваних значеннях спонтанної поляризації в ряду діастереомерних сполук SR- та SS-LACTAF, яка є наслідком компенсації поперечного дипольного моменту в сполуках SS-ряду в результаті внутрішньомолекулярного обертання навколо простих зв'язків.

Ключовими хіральними напівпродуктами для синтезу сполук FOTDA-n, FOTDA-Ar, LACTAF, виступають відповідні спирти 35 [96], які мають синтетичне походження, що, з одного боку, потребує ретельного контролю їх енантіомерної чистоти, але, з іншого боку, робить їх доступними у вигляді пар (R)- та (S)-енантіомерів, так що сполуки FOTDA можуть бути отримані у вигляді енантіомерних пар, а, в свою чергу, сполучення з (S)-лактатним фрагментом приведе до діастереомерних пар SR-LACTAF/SS-LACTAF.

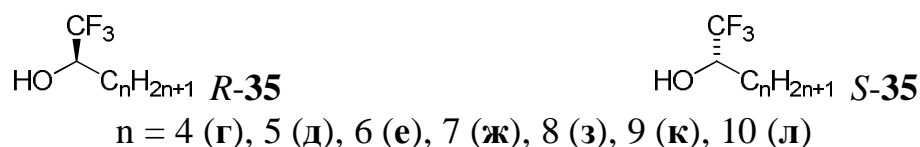


Рисунок 2.7 Структури ключових хіральних напівпродуктів



## Висновки до розділу 2

Вивчення властивостей цільових сполук як хіральних компонентів СЕРК має сприяти встановленню закономірностей впливу на закручуючу здатність та інші практично важливі параметри СЕРК матеріалів (фазові послідовності, температурний інтервал існування смектичної  $C^*$  фази, кут нахилу, спонтанна поляризація, обертальна в'язкість) наступних структурних факторів:

- довжина термінальних алкільних ланцюгів (сполуки **FOTDA**, **LACTAF**);
- зміна характеру замісника біля хірального центру (порівняння сполук **FOTDA** з **FOTDA-Ar** та/або **ЛУЧ**);
- вплив поєднання лактатного фрагмента з залишками обох енантіомерів фторованих спиртів (діастереомерні пари **SR-LACTAF/SS-LACTAF**).

Основні положення розділу викладені у публікаціях автора [92, 94, 96].

## РОЗДІЛ 3

### СИНТЕЗ ЦІЛЬОВИХ ХІРАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ

#### 3.1 Синтез фторовмісних спиртів

Енантіомерні вторинні спирти **35** (рис. 2.7, стор. 64) – корисні хіральні синтони у сучасній медичній хімії та хімії матеріалів [97–99]. Такі хіральні спирти не зустрічаються у природі і мають виключно синтетичне походження. Одним із способів їх отримання є відновлення відповідних кетонів з використанням енантіоселективного каталізатора. Таким чином можна отримувати спирти з енантіомерним надлишком (*ee*) до 90 % [100]. Проте найбільш перспективним способом, який дає такі спирти з *ee* 97 % і вище, є каталізований ліпазами ферментативний гідроліз відповідних рацемічних естерів [101, 102].

Так чи інакше, вирішення завдання з отримання хіральних 1,1,1-трифтороалкан-2-олів **35** з високою енантіомерною чистотою потребує наявності надійного способу потокового контролю енантіомерної чистоти на всіх етапах їх синтезу. Тому у подальшому викладенні перше місце посідає обговорення способу визначення енантіомерної чистоти хіральних вторинних спиртів.

##### 3.1.1 Визначення енантіомерної чистоти хіральних вторинних спиртів

Одним з найбільш простих, проте надійних, способів визначення оптичної чистоти є *дериватизація* хіральної сполуки *хіральним дериватизуючим реагентом* з наступним аналізом отриманої суміші діастереомерів відповідними методами, такими як ЯМР-спектроскопія або хроматографія [103]. Слід зазначити, що хроматографічними методами на ахіральних нерухомих фазах можна розділити тільки діастереомерні сполуки та отримати діастереомерну чистоту (*dr*) деривату. Але, при дотриманні нижчезгаданих умов для дериватизуючого реагенту *dr* може адекватно відображувати фактичні відношення енантіомерів, тобто енантіомерну чистоту.

Хіральний дериватизуючий реагент має задовольняти наступним вимогам:

- 1) реагент має забезпечувати розділення діастереомерних дериватів хроматографічними методами, у ідеальному випадку - до нульової лінії;

- 2) реагент має реагувати із спиртами без зміни їх енантіомерного складу;
- 3) реагент не повинен вступати до реакцій стереоселективно;
- 4) реагент має бути якомога доступнішим в оптично чистому вигляді.

Для аналізу енантіомерної чистоти хіральних спиртів методом ГХ [101] і визначення їх абсолютної конфігурації за допомогою спектроскопії  $^{19}\text{F}$  ЯМР [102] широко використовуються похідні  $\alpha$ -метокси- $\alpha$ -(трифторометил)фенілоцтової кислоти (МТРА, кислота Мошера; **36**, рис. 3.1). Як дериватизуючі реагенти для визначення енантіомерної чистоти спиртів також були запропоновані (*S*)-ацетоксипропіонілхлорид (**37**) [104] і (*S*)-трифторомолочна кислота (**38**) [105].

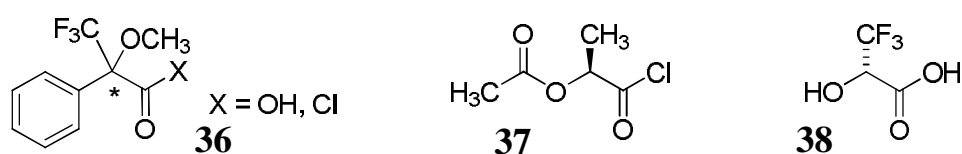


Рисунок 3.1 Структури обраних хіральних дериватизуючих реагентів **36–38** для визначення енантіомерної чистоти хіральних вторинних спиртів

Варто відзначити, що дериватизуючі реагенти **36–38** як правило, є досить дорогими хіральними сполуками синтетичного походження, що робить їх менш рентабельними для повсякденного аналізу енантіомерної чистоти хіральних спиртів. Таким чином, продовжує існувати потреба у більш доступному хіральному дериватизуючому реагенті, який мав би ефективність, порівняну з відомими дериватизуючими реагентами для аналізу сполук методами (ГХ) та/або високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ).

У першу чергу, як хіральні дериватизуючі реагенти, ми обрали похідні природних амінокислот (рис. 3.2) – *N*-трифтороацетил-*l*-фенілаланін (**39**), *N*-бензоїл-*l*-фенілаланін (**40**) та *N*-бензоїл-*d*-валін (**41**), що обумовлене, насамперед, їх доступністю в оптично чистому вигляді.

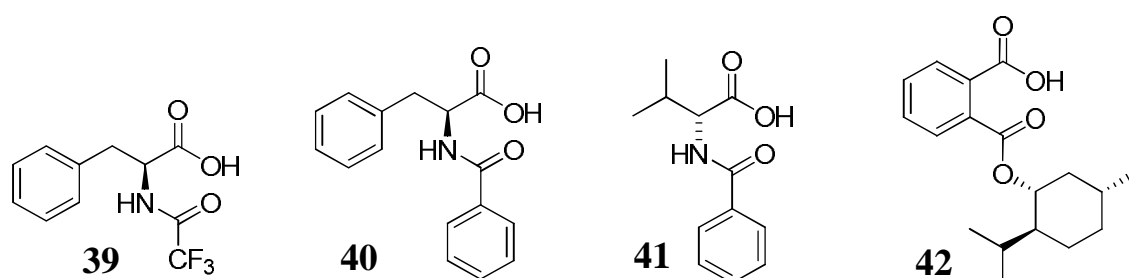


Рисунок 3.2 Хіральні дериватизуючі реагенти, досліджені у даній роботі

Також, виходячи з того, що легкодоступні монофталати є ефективними реагентами для розділення енантіомерних спиртів [106] та амінів [107], а також беручи до уваги доведену ефективність фталевого ангідриду у розділенні сумішей після ферментативного кінетичного розщеплення енантіомерних вторинних спиртів [108], нами було зроблено припущення про можливість використання в якості аналітичних дериватизуючих реагентів хіральных моноестерів фталевої кислоти, які раніше для цього призначення не використовували. Зокрема, в якості дериватизуючого реагента для 1,1,1-трифтороалкан-2-олів та інших вторинних спиртів ми вивчили *l*-ментилфталат (**42**, рис. 3.2), а також порівняли його ефективність з ефективністю МТРА (**36**) [96, 109].

З метою визначення ефективності хіральных дериватизуючих агентів **39–42** та встановлення меж цієї ефективності ми вивчили можливість дериватизації ними зразків рацемічних трифтороалканолів *rac*-**35** та деяких інших вторинних спиртів **45–48** (рис. 3.3) з наступним аналізом отриманих діастереомерних сумішей хроматографічними методами.

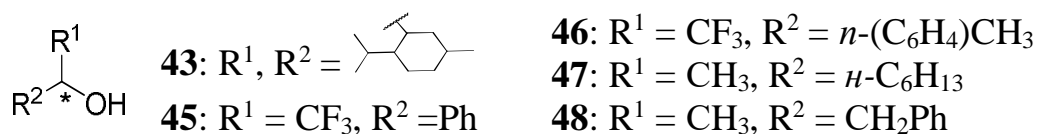


Рисунок 3.3. Структури вторинних спиртів **45–48**.

Дериватизацію рацемічних вторинних спиртів **35** та **45–48** здійснювали їх естерифікацією надлишком відповідного дериватизуючого агента **39–42** з використанням карбодіімідного метода [110, 111] (схема 3.1). Отриману суміш фільтрували скрізь шар силікагелю задля відокремлення розчину діастереомерних естерів *R*-**44** та *S*-**44** від надлишку дериватизуючого реагента та від *N,N'*-дициклогексилсечовини. Отримані розчини аналізували методами ГХ і ВЕРХ. Результати наведені у таблиці 3.1.



Схема 3.1

Віднесення хроматографічних піків до (*R*)- або (*S*)-конфігурації трифторалканольного фрагмента у сумішах діастереомерних естерів **44** та **49e**

було зроблено шляхом порівняння з дериватами, отриманими з енантімерно чистих спиртів *R*-**35г**–**35ж** та *S*-**35г**–**35ж** відповідно (див. підрозділ 3.1.2). Деталі синтезу та характеристики стандартів **44** наведені в експериментальній частині. Естери **44** та **49е** показали рівну спектральну поглинальну здатність при довжині хвилі ( $\lambda_{\max}$ ) 245 нм, яку було обрано у якості аналітичної довжини хвилі для аналізів методом ВЕРХ.

Таблиця 3.1

**Дериватизація та аналіз рацемічних спиртів 35, 45–48 за участю дериватизуючих реагентів 39–42.**

№	Дериватизуючий реагент	Спирт	ВЕРХ		ГХ <sup>а</sup>	
			$R_s^b$	$dr^b$	$R_s^b$	$dr^b$
1	<b>39</b>	<b>35е</b>	0 <sup>д,е</sup>	–	0	–
2	<b>40</b>	<b>35е</b>	0 <sup>д,е</sup>	–	0	–
3	<b>41</b>	<b>35е</b>	0 <sup>д,е</sup>	–	0	–
4	<b>42</b>	<b>35г</b>	1,40 <sup>г</sup>	49:51	1,20	51:49
5	<b>42</b>	<b>35д</b>	1,84 <sup>г</sup>	51:49	1,29	49:51
6	<b>42</b>	<b>35е</b>	2,39 <sup>г</sup>	49:51	1,38	49:51 <sup>ж</sup>
7	<b>42</b>	<b>35ж</b>	2,53 <sup>г</sup>	50:50	1,32	50:50
8	<b>42</b>	<b>45</b>	2,54 <sup>г</sup>	50:50	1,32	49:51
9	<b>42</b>	<b>46</b>	3,18 <sup>г</sup>	50:50	1,81	50:50
10	<b>42</b>	<b>47е</b>	1,52 <sup>г</sup>	51:49	0,43	– <sup>з</sup>
11	<b>42</b>	<b>43</b>	0 <sup>д,е</sup>	–	0 <sup>д,е</sup>	–
12	<b>42</b>	<b>48</b>	0 <sup>д,е</sup>	–	0 <sup>д,е</sup>	–

<sup>а</sup> Колонка: Agilent HP-5 (5% фенілметилсилоксан); подільник потоку 20:1; температура інжекції 250 °С; нагрів: від 40 °С до 300 °С із швидкістю 20 °С/хв, тривалість аналізу: 20 хв.

<sup>б</sup> Коефіцієнти розділення ( $R_s$ ) обчислюють як  $R_s=(t_{R2}-t_{R1})/(w_1+w_2)$ , де  $t_{R1}$ ,  $t_{R2}$  – часи утримання діастереомерів ( $t_{R1}<t_{R2}$ ), і  $w_1$ ,  $w_2$  – напівширини відповідних піків на середині висоти.

<sup>в</sup> Якщо не зазначено інакше, діастереомерні відношення ( $dr$ ) обчислюють виходячи з площин для послідовних піків; енантімерну чистоту обчислюють, виходячи з відношення площин піків відповідних діастереомерів на хроматограмах.

<sup>г</sup> Колонка Ascentis Si, 4,6×250 мм, 5 мкм; елюенти: 32% діхлорометан/циклогексан (деривати спиртів **35**), 50% діхлорометан/циклогексан (деривати спиртів **45–48**), аналітична довжина хвилі 245 нм.

<sup>д</sup> Колонка Prontosil 120-5-C<sub>18</sub>H, 4,0×250 мм; елюент: 70% ацетонітрил/вода, аналітична довжина хвилі 245 нм.

<sup>е</sup> Розділення піків не спостерігається.

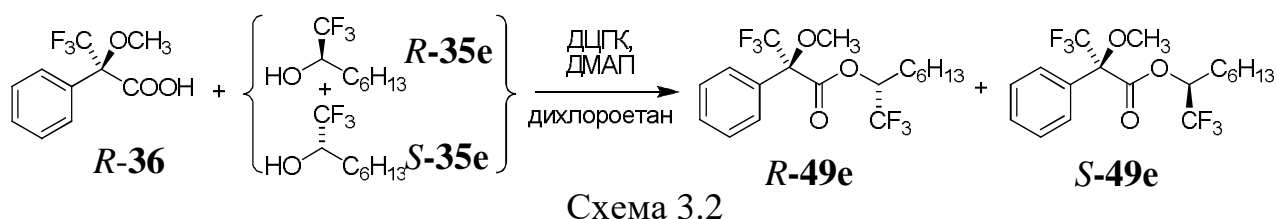
<sup>ж</sup> Діастереомерне відношення *R*-**35е**/*S*-**35е** було отримане шляхом порівняння часів утримання з відповідними часами утримання для індивідуальних дериватів **44** спиртів *R*-**35е** та *S*-**35е**, синтезованих за тією ж методикою, відповідно, з оптично чистих спиртів *R*-**35е** та *S*-**35е**.

Як видно з таблиці 3.1 (пп. 1–3), похідні амінокислот **39–41** виявилися непридатними реагентами для визначення енантімерного складу хіральних спиртів. При широкому варіюванні умов аналізу методами ВЕРХ або ГХ не було

отримано жодного натяку на розділення піку сумішей діастереомерів **44**. Значно кращі результати отримано з використанням *l*-ментилфталату (**42**). Так, в умовах ВЕРХ-аналізу сумішей **44** для гомологічних 1,1,1-трифтороалкан-2-олів **35г–35ж** (таблиця 3.1, пп. 4–7) отримано середні або навіть високі коефіцієнти розділення ( $R_S$ ), які зростають з подовженням алкільного ланцюга. Вплив довжини алкільного ланцюга є менш вираженим в умовах ГХ, де було отримано відносно невеликі значення коефіцієнту розділення. Більш того, в цьому випадку для залежності  $R_S$  від довжини алкільного ланцюга для діастереомерів похідних **44** рацемічного спирту **35е** (п. 6) спостерігається максимум.

Діастереомерні похідні **44** рацемічних спиртів **45**, **46** (пп. 8, 9) демонструють добре розділення в умовах ВЕРХ та помірковане або добре – в умовах ГХ. У випадку похідних **45**, **46** коефіцієнт розділення суттєво зростає в результаті заміщення атому водню в бензольному кільці метильною групою (порів. пп. 8 та 9). На відміну від фторовмісних спиртів **35**, **45**, **46** (пп. 4–9), використання *l*-ментилфталату (**42**) як дериватизуючого реагента для нефторованих спиртів **47е–48** є менш ефективним. Так, в умовах ВЕРХ (п. 10), задовільне розділення відбувається тільки для похідних **44** рацемічного 2-октанолу **47е**. В той же час, не було знайдено умови для розділення діастереомерних похідних ментолу (**43**, п.11) та 1-феніл-2-пропанолу (**48**, п. 12). Розділення сумішей діастереомерів **44** (пп. 10–12) в умовах ГХ не відбувається. Для рацемічного 2-октанолу (**47е**, п.10) значення  $dr$  не вдається точно визначити через недостатнє розділення відповідних хроматографічних піків.

З метою порівняння одержаних результатів з відомим реагентом МТРА (**36**) [101, 102], ми провели дериватизацію рацемічного **35е** з (*R*)-МТРА (*R*-**36**) у вище зазначених умовах з наступним аналізом суміші діастереомерних естерів *R*-**49е** і *S*-**49е** (схема 3.2) методом ГХ.



Використання (*R*)-МТРА (*R*-**36**) приводить до значно більш вираженого

розділення аналітів в умовах ГХ на відміну від **42** ( $R_s=2,30$  для  $R-49e/S-49e$ ,  $R_s=1,38$  для **44** (див. таблицю 3.1, п. б)). Завдяки такій високій роздільній здатності діастереомерні естери  $R-49e$  та  $S-49e$  були повністю розділені за допомогою ГХ-МС, їх індивідуальні мас-спектри підтвердили очікувані структури (див. експериментальну частину). Проте, в цьому випадку, співвідношення діастереомерів  $R-49e/S-49e$  несподівано показало перевагу у бік одного з них.

З метою віднесення хроматографічних піків, 10 мас. % енантіомерно чистого спирту  $S-35e$  ( $ee > 99,9\%$ , див. підрозділ 3.1.2) додали до  $R-35e$  ( $ee > 99,9\%$ ). Після проведення дериватизації цієї суміші з використанням ( $R$ )-МТРА ( $R-36$ ) ми отримали суміш діастереомерів  $R-49e$  та  $S-49e$  та за допомогою ГХ встановили наявність в цій суміші 6,3 %  $S-49e$ . В той же час, використання  $l$ -ментилфталату (**42**) для дериватизації цієї суміші, приводить до діастереомерів  $R-44$  та  $S-44$  у очікуваному співвідношенні (10,3% за даними ВЕРХ, 10,2% за даними ГХ). Ці результати вказують на те, що використання ( $R$ )-МТРА ( $R-36$ ) приводить до завищення фактичного вмісту відповідного ( $R$ )-спирту у суміші енантіомерів.

Оскільки для комерційних оптично чистих сполук, як правило, гарантованим має бути енантіомерний надлишок не менший за 99,5 %, що відповідає наявності мінорного енантіомеру 0,25 %, ми протестували запропонований нами спосіб для визначення стандартної домішки на рівні 0,25 мас. %  $S-35e$  до енантіомерно чистого ( $R$ )-ізомеру (рис. 3.4).

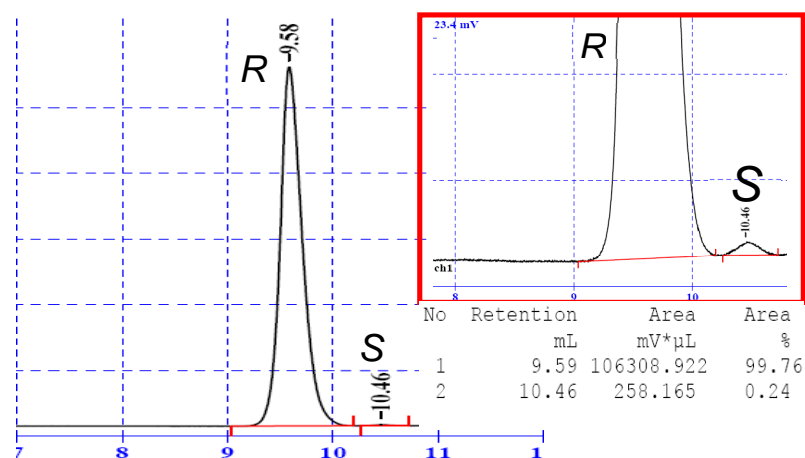


Рисунок 3.4 Хроматограма реакційної суміші, яка отримана методом ВЕРХ (колонка Ascentis Si, 4,6×250 мм, 5 мкм; елюент 32% дихлорометан/циклогексан), що містить  $R-35e$  зі стандартною домішкою 0,25 %  $S-35e$

Дериватизація і аналіз цієї суміші методом ВЕРХ свідчить про присутність *S*-**35e** на рівні  $0,23 \pm 0,04$  % (рис. 3.4). Коефіцієнт розділення  $R_S = 2,1$ . Дериватизація та аналіз тієї ж суміші методом ГХ показує наявність *S*-**35e** на рівні  $0,39 \pm 0,23$  %, що значно поступається точності даних отриманих методом ВЕРХ.

Отже, *l*-ментилфталат (**42**), на відміну від амінокислот **39–41**, добре підходить як дериватизуючий реагент для визначення *ee* алкіл- та арилзаміщених трифтороалканолів в умовах аналізу методами ВЕРХ і ГХ. Більш того, спосіб з використанням *l*-ментилфталату дозволяє надійно визначати малі концентрації (*S*)-енантіомерних спиртів *S*-**35** у суміші з (*R*)-енантіомерами на рівні, який відповідає вимогам для комерційних синтетичних хіральних сполук. Можливості застосування *l*-ментилфталату в аналізі енантіомерної чистоти нефторованих спиртів **47e–48** слід визнати обмеженим. А використання (*R*)-МТРА (*R*-**36**), як виявляється, приводить до завищення кількості (*R*)-1,1,1-трифтор-2-алканолів (*R*-**35**) у сумішах.

### 3.1.2 Синтез (*R*)- і (*S*)-трифтороалкан-2-олів

Гомологічні трифтороалканолі **35g–35l** були отримані у вигляді рацематів за послідовністю реакцій приєднання/відновлення [112] шляхом взаємодії алкілмагнійбромідів **51**, отриманих з відповідних бромалканів **50** з етилтрифтороацетатом, в ході якої проміжний кетон **52**, який утворюється в реакції 1,2-приєднання алкілмагнійброміда **51** до етилтрифтороацетату, відновлюється надлишком **51** у відповідний спирт *rac*-**35** (схема 3.3).

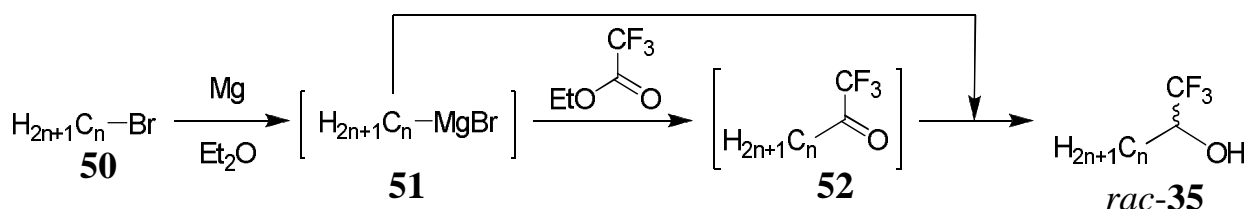
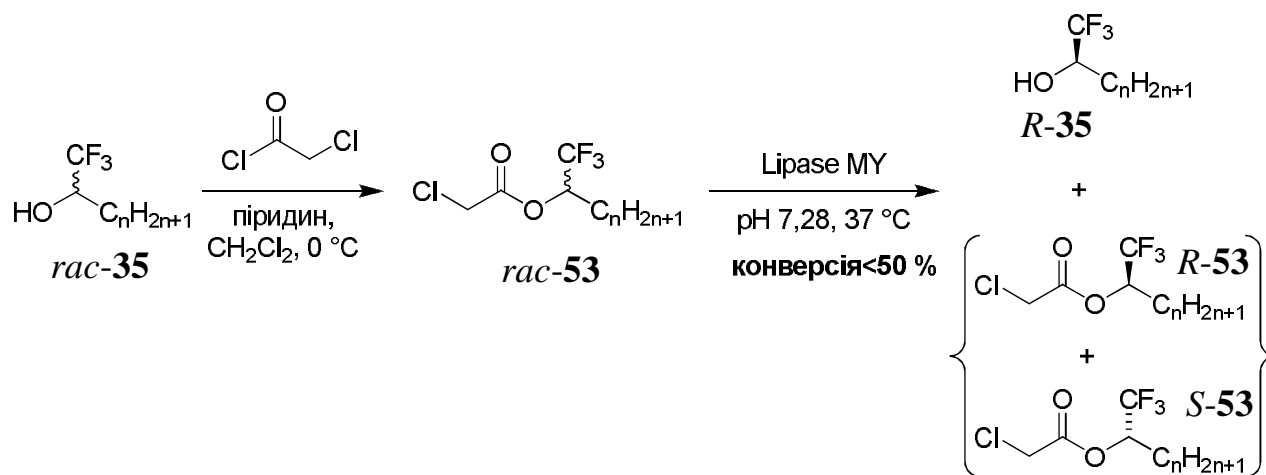


Схема 3.3

З метою отримання гомологічних (*R*)-енантіомерних 1,1,1-трифторо-2-алканолів *R*-**35g–35l** рацемічні спирти *rac*-**35g–35l** були переведені у відповідні хлороацетати *rac*-**53** з наступним каталізованим ліпазою ферментативним гідролізом [102], який проводять з конверсією **53** < 50 % (моніторинг ГХ-МС), що



приводить до отримання суміші (*R*)-енантіомерного спирту *R-35*, залишкового естеру *R-53* та естеру *S-53*, який не має вступати до реакції (схема 3.4). Цю суміш фракціонують під зниженим тиском і отримують окремо спиртову та естерну фракції. В таблиці 3.2 наведені дані щодо енантіомерної чистоти спиртів *R-35г–35л*, яку було визначено шляхом їх дериватизації *l*-ментилфталатом (**42**) з наступним аналізом отриманих сумішей діастереомерів методами ВЕРХ та ГХ за методикою, описаною у підрозділі 3.1.1.



Згідно з даними таблиці 3.2 (п.1, 3, 5, 7), ферментативний гідроліз естерів *rac-53–53л* (схема 3.4) приводить до спиртів *R-35г–35л* із задовільними виходами. Однак слід зазначити, що у випадку вищих гомологів *R-35з–35л* виділення хіральних спиртів у чистому вигляді супроводжується зниженням виходів (п. 8, 9 та 10) через зменшення різниці в температурах кипіння спиртів **35** та естерів **53**, що іноді потребує повтореної дистиляції. Крім того, енантіомерна чистота спиртів *R-35г*, **35д**, **35ж**, **35з** (п.1, 3, 7, 8) виявилася нижчою за наведену у літературі [101], яка там була отримана методом питомого оптичного обертання, що досить очевидно, оскільки величина питомого оптичного обертання не може забезпечити достовірну оцінку через високу невизначеність вимірів (у нашому випадку невизначеність складає  $\pm 1,8^\circ$ ). До того ж, фактична енантіомерна чистота сполуки *R-35е* (п. 5) не може бути визначена з літератури [101], оскільки для одного заявленого значення енантіомерного надлишку наведено два істотно різних значення питомого оптичного обертання. Таким чином, енантіомерну чистоту спиртів *R-35г–35л* (таблиця 3.2, п. 1, 3, 5, 7, 8) було визначено методом дериватизації *l*-ментилфталатом (**42**) [96, 109].

Таблиця 3.2

Вихід, пито́ме оптичне обер́тання та енантіомерна чистота (*R*)-1,1,1-трифтор-2-алканолів ((*R*)-35г–35л).

№	Сполука	Чистота згідно з даними ГХ, %	Вихід <sup>а</sup> , %	Пито́ме оптичне обер́тання ( $[\alpha]_D^{25}$ ), °	Енантіомерна чистота <sup>б</sup> ( $ee^B$ ) (%)		Літературні дані <sup>г</sup>	
					ВЕРХ <sup>д</sup>	ГХ <sup>е</sup>	Пито́ме оптичне обер́тання ( $[\alpha]_D^{25}$ ), °	$ee$ , %
1	<i>R</i> -35г	99,6	70	+23,6	95,6 (90,6)	95,3 (91,2)	+29,5	98
2		99,8	75 <sup>ж</sup>	+27,0	99,9 (99,8)	100,0 (100,0)		
3	<i>R</i> -35д	99,4	68	+24,0	95,5 (91,0)	95,8 (91,6)	+28,0	97
4		99,4	83 <sup>ж</sup>	+26,5	99,6 (99,2)	99,7 (99,4)		
5	<i>R</i> -35е	99,1	65	+25,0	99,1 (98,2)	99,0 (98,0)	+24,0 <sup>з</sup> +28,6 <sup>з</sup>	97 <sup>з</sup>
6		99,7	60 <sup>ж</sup>	+25,0	100 <sup>і</sup> (100)	100 <sup>і</sup> (100)		
7	<i>R</i> -35ж	99,6	78	+25,1	98,1 (96,2)	98,0 (96,0)	+23,8	98

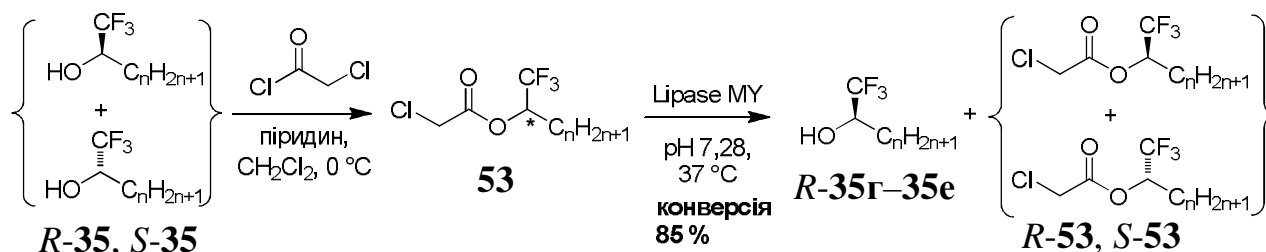
Продовження таблиці 3.2

№	Сполука	Чистота згідно з даними ГХ, %	Вихід <sup>а</sup> , %	Питоме оптичне обертання ( $[\alpha]_D^{25}$ ), °	Енантіомерна чистота <sup>б</sup> ( $ee^b$ ) (%)		Літературні дані <sup>г</sup>	
					ВЕРХ <sup>д</sup>	ГХ <sup>е</sup>	Питоме оптичне обертання ( $[\alpha]_D^{25}$ ), °	$ee$ , %
8	<i>R-35з</i>	97,8	61	+25,0	–	97,0 (94,0)	+25,4	98
9	<i>R-35к</i>	98,4	62	+23,0	–	97,8 (94,0)	–	–
10		98,8	74 <sup>ж</sup>	+23,0		99,7 (99,4)		
11	<i>R-35л</i>	78,8	41	+22,5	–	97,7 (95,4)	–	–

Примітки:

**а)** Якщо не вказано інше, вихід обчислено відносно теоретичного виходу спиртів *R-35* в реакції каталізованого ліпазою кінетичного розщеплення (50% від сукупної кількості (*R*)-та (*S*)-енантіомерних спиртів в рацемічному спирті *rac-M*). **б)** Енантіомерну чистоту було визначено шляхом дериватизації спиртів формули *R-35 l*-ментилфталатом (**42**), аналізу відповідних дериватів методами ВЕРХ і ГХ та обчислення відносних площин піків відповідних діастеромерних дериватів за методикою, описаною у підрозділі 3.1.1 та наведеною у експериментальній частині. **в)** Значення енантіомерного надлишку ( $ee$ ) обчислені виходячи із експериментально визначених значень енантіомерної чистоти. **г)** Літературні дані наведено у роботах [101, 102]. **д)** Колонка Ascentis Si, 25 см×4,6 мм, 5 мкм; елюент: 32% діхлорометан/циклогексан; аналітична довжина хвилі 245 нм. **е)** Колонка: Agilent HP-5 (5% фенілметилсилоксан); подільник потоку 20:1; температура інжекції 250 °С; потік 15,0 мл/мин; нагрів: від 40 °С до 300 °С із швидкістю 20 °С/хв, тривалість аналізу: 20 хв. **ж)** Вихід обчислено відносно 100% конверсії хлороацетатів **53** упродовж процедури підвищення енантіомерної чистоти. **з)** Відповідно до літературних даних, одному й тому ж значенню  $ee$  відповідають два суттєво відмінних значення питомого оптичного обертання. **і)** Відповідний дериват (*S*)-енантіомера *S-35* не був виявлений.

Наявність прецедійного засобу визначення енантіомерної чистоти (див. підрозділ 3.1.1), надає можливість ефективного контролю результатів у процесі підвищення енантіомерної чистоти трифтоалканолів шляхом їх повторного ферментативного гідролізу (схема 3.5) [113].



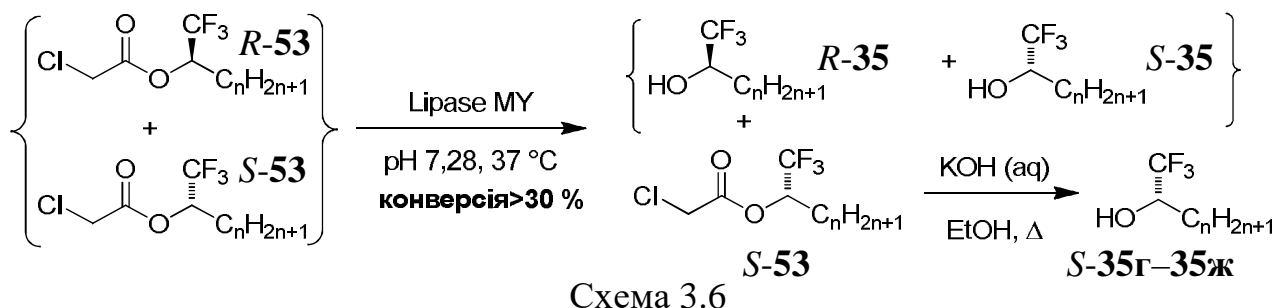
Дійсно, перетворення спиртів *R-35g-35e*, які спочатку були отримані з відносно низькою енантіомерною чистотою (таблиця 3.2 пп. 1, 3, 5), у відповідні хлороацетати **53** з наступним повторенням ферментативного гідролізу з конверсією естеру **53** 85 % за даними ГХ-МС (схема 3.5) і фракційної перегонки приводить до спиртів *R-35g-35e* із помітно підвищеною енантіомерною чистотою (порівн., відповідно, пп. 1, 3, 5 і пп. 2, 4, 6).

Згідно з отриманими експериментальними даними, дія ліпази є, вочевидь, стереоселективною, але не стереоспецифічною, про що свідчить неабсолютна енантіомерна чистота спиртів *R-35*, отриманих цим шляхом. Це дозволяє зробити припущення про те, що, з одного боку, висока стереоселективність дії ліпази підвищує енантіомерну чистоту спиртів *R-35*, і, з іншого боку, нестереоспецифічність її дії дозволяє розраховувати на те, що після повного витрачання хлороацетатів *R-53* у реакційній суміші під час кінетичного розщеплення ліпаза буде продовжувати діяти (хоча і, ймовірно, з меншою швидкістю) вже на хлороацетати *S-53*, що має забезпечити їх високу енантіомерну чистоту і, таким чином, високу енантіомерну чистоту відповідних спиртів *S-35*, які можна отримати з хлороацетатів шляхом омилення без погіршення енантіомерної чистоти.

Синтетичний підхід до (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-олів (*S-35g-35ж*) із сумішей хлороацетатів *R-53*, *S-53* включає три стадії (дані наведені у таблиці 3.3):

- 1) вичерпний гідроліз сумішей *R-53*, та *S-53* для повного видалення залишків *R*-енантіомеру. При цьому частково омилюється і *S-53*;

- 2) Відділення залишку неомиленого естеру *S-53*, від спиртів *R-35* і *S-35* (майже рацемічного складу) шляхом фракційного переганання;
- 3) омилення енантіомерно чистих естерів *S-53* задля отримання спиртів *S-35* (схема 3.6, таблиця 3.3).



Таблиця 3.3

**Вихід, оптичне обертання та енантіомерна чистота  
(*S*)-1,1,1-трифторо-2-алканолів (*S*-35г–35ж)**

№	Сполука	Вихід <sup>а</sup> , %	Чистота за даними ГХ, %	Питоме оптичне обертання ( $[\alpha]_D^{25}$ ), °	Енантіомерна чистота <sup>б,в</sup> , %	
					ВЕРХ <sup>г</sup>	ГХ <sup>г</sup>
1	<i>S</i> -35г	27	99,1	-29,1	100	100
2	<i>S</i> -35д	22	99,4	-30,3	100	100
3	<i>S</i> -35е	49	99,0	-28,0	100	100
4	<i>S</i> -35ж	25	99,6	-28,2	100	100

<sup>а</sup> Обчислено з двох стадій синтезу, починаючи з хлороацетатних фракцій (див. схему 3.6).

<sup>б</sup> Енантіомерну чистоту було визначено шляхом дериватизації спиртів формули *S*-35 *l*-ментилфталатом (**42**) та аналізу відповідних дериватів методами ВЕРХ і ГХ за методикою, описаною у 3.1.1 та наведеною у експериментальній частині.

<sup>в</sup> Відповідні діастереомерні деривати не були виявлені.

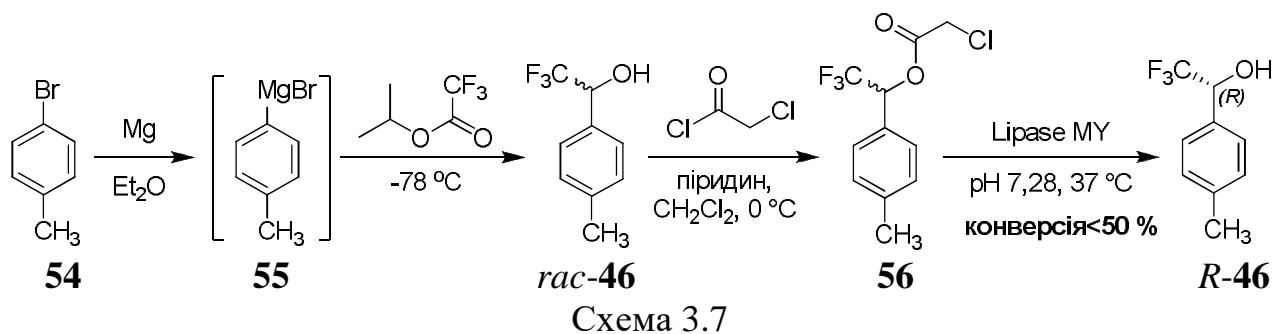
<sup>г</sup> Умови аналізу ВЕРХ та ГХ аналогічні наведеним у таблиці 3.2 стор. 74.

З таблиці 3.3 видно що, застосований нами підхід приводить до отримання спиртів *S*-35 із значно вищою енантіомерною чистотою, ніж у *R*-35, навіть після повторного розділення (*l*-ментилфталатні деривати, що відповідають (*R*)-енантіомерам, в спиртах *S*-35 виявити не вдається).

### 3.1.3 Синтез (*R*)-2,2,2-трифтор-2-*n*-толілетанолу

Хіральний вторинний спирт *R*-46, який є ключовим хіральним напівпродуктом для синтезу цільової сполуки **FOTDA-Ar**, було одержано за схемою 3.7. *n*-Бромтолуол (**54**) було перетворено на відповідний арилмагнійбромид **55** з подальшим 1,2-приєднанням ізопропілтрифлуороацетату, яке супроводжується

відновленням проміжного кетона за механізмом Меєрвейна-Пондорфа-Верлея [114], що приводить до рацемічного спирту *rac*-**46**. Оскільки приклади процедур кінетичного розщеплення естерів спирту *rac*-**46** не були знайдені у літературі, ми використали методику, аналогічну описаній для синтезу алкілзаміщених спиртів **35г–35л** (див. підрозділ 3.1.2): спирт *rac*-**46** було переведено до хлороацетату **56** з подальшим ферментативним гідролізом естеру *rac*-**56** під дією *Lipase MY*. Ця реакція перебігає значно повільніше, ніж у випадку з алкіл заміщених спиртів **35г–35л** (конверсію **56** у 45 % було досягнуто протягом 55 год. у порівнянні з 2–8 год. для **35г–35л**), і потребує трикратного надлишку фермента. Фракційна перегонка отриманої суміші приводить до оптично активного спирту *R*-**46** [115].



Енантіомерна чистота спирту *R*-**46**, яку було визначено за описаною вище методикою (див. підрозділ 3.1.1), становить 72 % (*ee* 44 %) за даними ВЕРХ. Таким чином слід зазначити, що каталізоване *Lipase MY* кінетичне розщеплення хлороацетату **56** перебігає з низькою енантіоселективністю. Абсолютну конфігурацію переважного енантіомера **46** як (*R*) було встановлено порівнянням його питомого оптичного обертання ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -31,8^\circ$ ,  $c_{(\text{MeOH})} = 0,1$ ) з літературними даними ( $[\alpha]_{\text{D}}^{26,4} -9,8^\circ$ ,  $c_{(\text{DCM})} = 0,08$  [116]).

### 3.2 Синтез хіральних діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифторалканолів (FOTDA)

Цільові сполуки **FOTDA-4–8** і **FOTDA-Ar** було одержано за схемою 3.8 шляхом естерифікації дихлороангідридом *n*-терфенілдикарбонової кислоти **58** (отриманим з *n*-терфеніла **57** за літературною методикою [117]) хіральних спиртів **35г–35з** (див. підрозділ 3.1.2) та *R*-**46** (див. підрозділ 3.1.3) за відомою методикою [9].

Виходячи з відповідних (*R*)- та (*S*)-енантіомерних спиртів **35г–35з**, а також **R-46** були отримані стереоізомерні сполуки **R-FOTDA-4–8**, **S-FOTDA-6** та **R-FOTDA-Ar** [92, 115, 118].

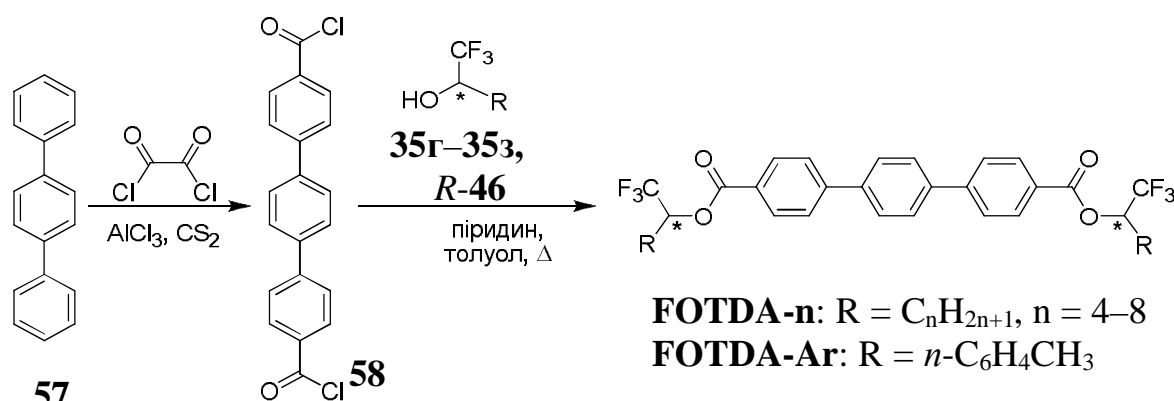


Схема 3.8

Структури нових сполук було підтверджено з використанням методів мас- та <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії. Так, в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР сполук **FOTDA-n** у CDCl<sub>3</sub> спостерігаються дублетні сигнали ароматичних протонів H<sub>a</sub> при 8,18–8,18 м.д. (*J*≈8,2 Гц), H<sub>b</sub> – при 7,76–7,70 м.д. (*J*≈3,7 Гц), та синглетний сигнал протонів H<sub>c</sub> – при 7,74–7,18 м.д. α-Метиленові протони H<sub>α</sub> у третинних атомів карбону термінальних алкільних замісників утворюють складний мультиплетний сигнал при 5,58–5,40 м.д.; β-протони H<sub>β</sub> дають мультиплет приблизно при 1,92–1,88 м.д., протони H<sub>CH2</sub> інших метиленових груп термінальних алільних замісників створюють складний мультиплет при 1,35–1,18 м.д., протони термінальних метильних груп H дають триплетний сигнал при 0,87–0,80 м.д. (*J*≈6,8 Гц). На рисунку 3.5 зображено типовий <sup>1</sup>H ЯМР сполуки **FOTDA-7**.

В спектрі <sup>1</sup>H ЯМР **FOTDA-Ar** сигнали чотирьох ароматичних протонів H<sub>a</sub> спостерігаються при 8,22 м.д. (*J* = 8,2 Гц), дублетний сигнал протонів H<sub>b</sub> – при 7,76 м.д. (*J* = 8,2 Гц), синглет протонів H<sub>c</sub> – при 7,75 м.д., ароматичні протони толільних фрагментів утворюють дублетні сигнали при 7,48 м.д. та 7,25 м.д., α-метиленові протони H<sub>α</sub> у третинних атомів вуглецю дають квартет при 6,37 м.д. (*J* = 7,0 Гц), протони метильних груп утворюють синглетний сигнал при 2,38 м.д.

Подробиці процедур виділення та очищення сполук **FOTDA-4–8** і **FOTDA-Ar**, а також їх спектральні та інші характеристичні дані наведені у експериментальній частині.

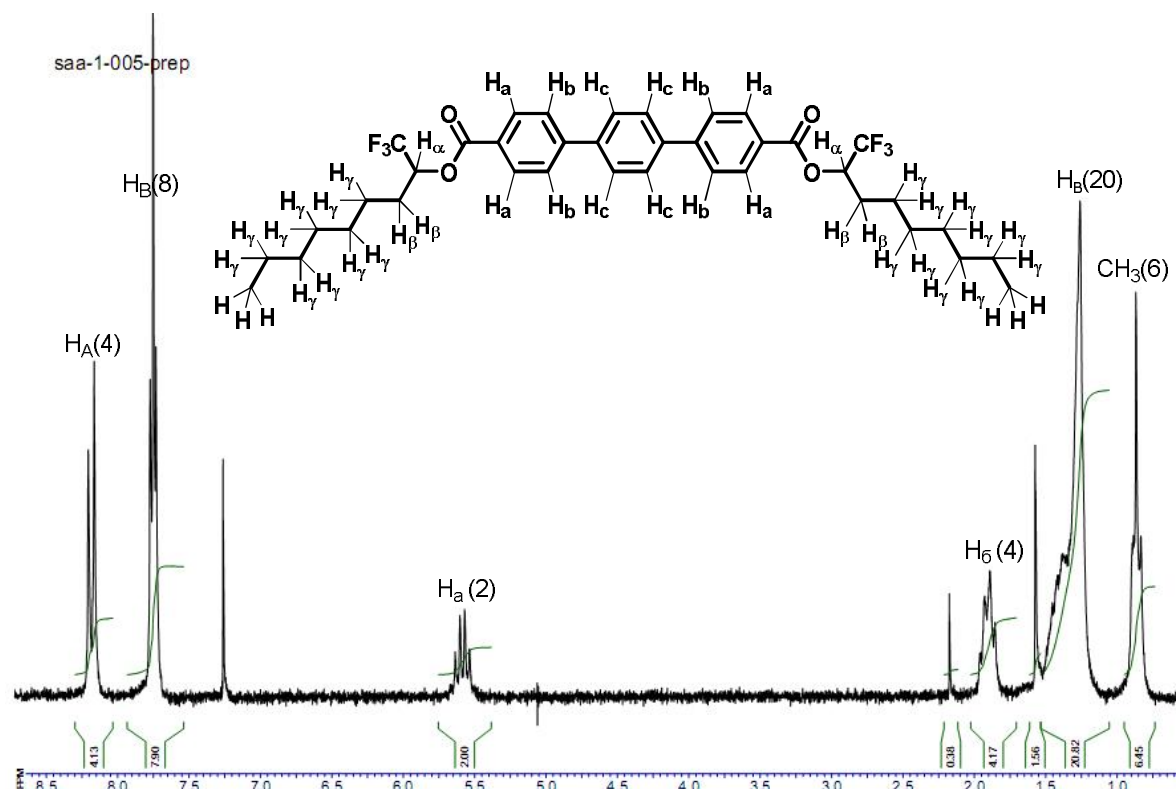


Рисунок 3.5 Спектр ЯМР <sup>1</sup>H дієстеру *n*-терфенілдикарбонової кислоти та хірального (*R*)-1,1,1-трифторнонан-2-олу **FOTDA-7** (CDCl<sub>3</sub>, 200 МГц)

Слід зазначити, що через неабсолютну енантіомерну чистоту відповідних хіральних спиртів *R*-**35** (див. підрозділ 3.1.2) та особливо *R*-**46** (див. підрозділ 3.1.3), а також через наявність двох хіральних центрів в молекулах сполук **FOTDA-n** і **FOTDA-Ar**, від статистичної реакції естерифікації (схема 3.8) варто очікувати утворення цих сполук у вигляді усіх чотирьох можливих стереоізомерів, поєднаних у дві дзеркальні пари (*S,S*; *R,R*) і (*R,S*; *S,R*). Певно, кожна дзеркальна пара має однакові фізико-хімічні властивості, за винятком тих, які пов'язані з їх хіральністю, а саме знаків *P<sub>S</sub>* та індукованої спіралі, в той час як діастереомери (*S,S* та *S,R*, або *R,R* та *S,R*) взагалі мають різні фізико-хімічні властивості.

Строго кажучи, екстраполяція фактично вимічених кількісних характеристик до *ee* 100 %, яка враховує наявність тільки дзеркальних пар (*S,S*; *R,R*), не є правильною, оскільки у речовинах **FOTDA-n** та особливо **FOTDA-Ar** мають бути присутні також і можливі діастереомерні сполуки (*R,S*; *S,R*). Вони можуть впливати на кількісні характеристики, роблячи їх неадитивними відносно енантіомерного надлишку. Однак, з іншого боку, з урахуванням того, що в структурах типу **FOTDA-n** або **FOTDA-Ar** внутрішньомолекулярний рух хіральних термінальних замісників,



розділених *n*-терфенільним «ядром», є практично незалежним, для таких діастереомерних сполук (*R,S*; *S,R*) слід очікувати нульових значень властивостей, пов'язаних з хіральністю (тобто  $P_5$  та  $33$ ), за рахунок взаємної компенсації знаків усередині однієї молекули, і помітною наявністю діастереомерів може бути лише у випадках таких властивостей, як фазові переходи та кут нахилу.

### 3.3 Синтез хіральных діестерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів (LACTAF)

Первісний синтетичний підхід до отримання цільових сполук **LACTAF**, за аналогією із синтезом сполук **FOTDA-n** і **FOTDA-Ar** (див. підрозділ 3.2), передбачав їх одержання шляхом естерифікації хлороангідридом *n*-терфенілдикарбонової кислоти **58** (отриманим з *n*-терфеніла **57**) відповідних хіральных спиртів **59** (схема 3.8, стор. 79). Необхідні для цього діастереомерні спирти *SR-59* та *SS-59* планувалося отримати безпосередньо з відповідних естерів **60** або солей **61** молочної кислоти і енантіомерних трифтороалканолів *R-35*/*S-35*.

Проте, при обробці вихідного (*S*)-етиллактату (*S-60*, Alk=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) надлишком *R-35e* при нагріванні у присутності каталітичної кількості *n*-толуолсульфо кислоти (PTSA) бажаний *SR-59e* у реакційній суміші був виявлений за допомогою ГХ-МС лише у слідовій кількості (схема 3.9). Реакція (*S*)-лактату кальцію (*S-61*) з надлишком *R-35e* у присутності каталітичної кількості концентрованої сірчаної кислоти також не приводить до утворення естеру *SR-59e*.

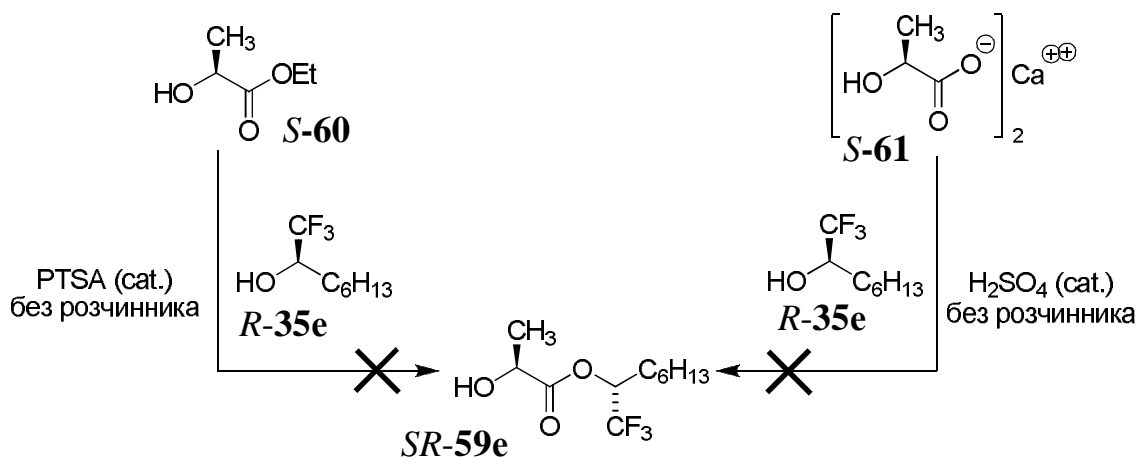


Схема 3.9

Отже, ми були вимушені розглянути альтернативні підходи до синтезу спиртів **59** (Рис. 3.6). Перший шлях (шлях А рис. 3.6) фактично успадковує попередню схему: функціоналізацію вже готової терфенілдикарбонової кислоти і лише стосується тільки альтернативних варіантів захисту спиртової групи вихідного етиллактату **60**. Проте другий (шлях Б рис. 3.6) - включає формування терфенільного остова на останніх стадіях, з фрагментів, що вже містять необхідний алкіллактатний залишок.

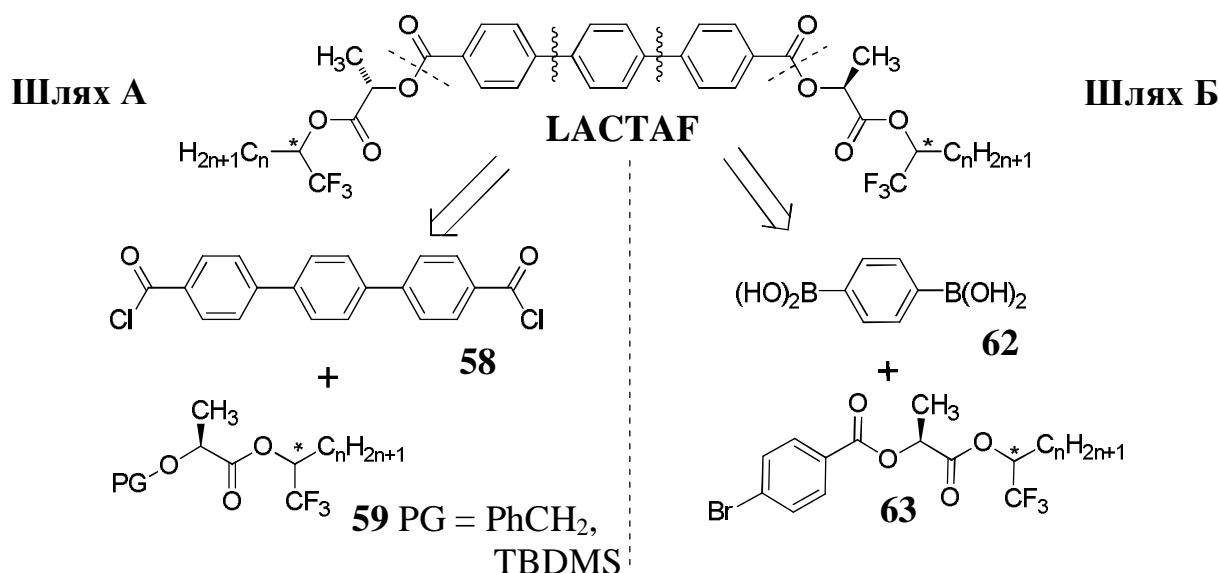
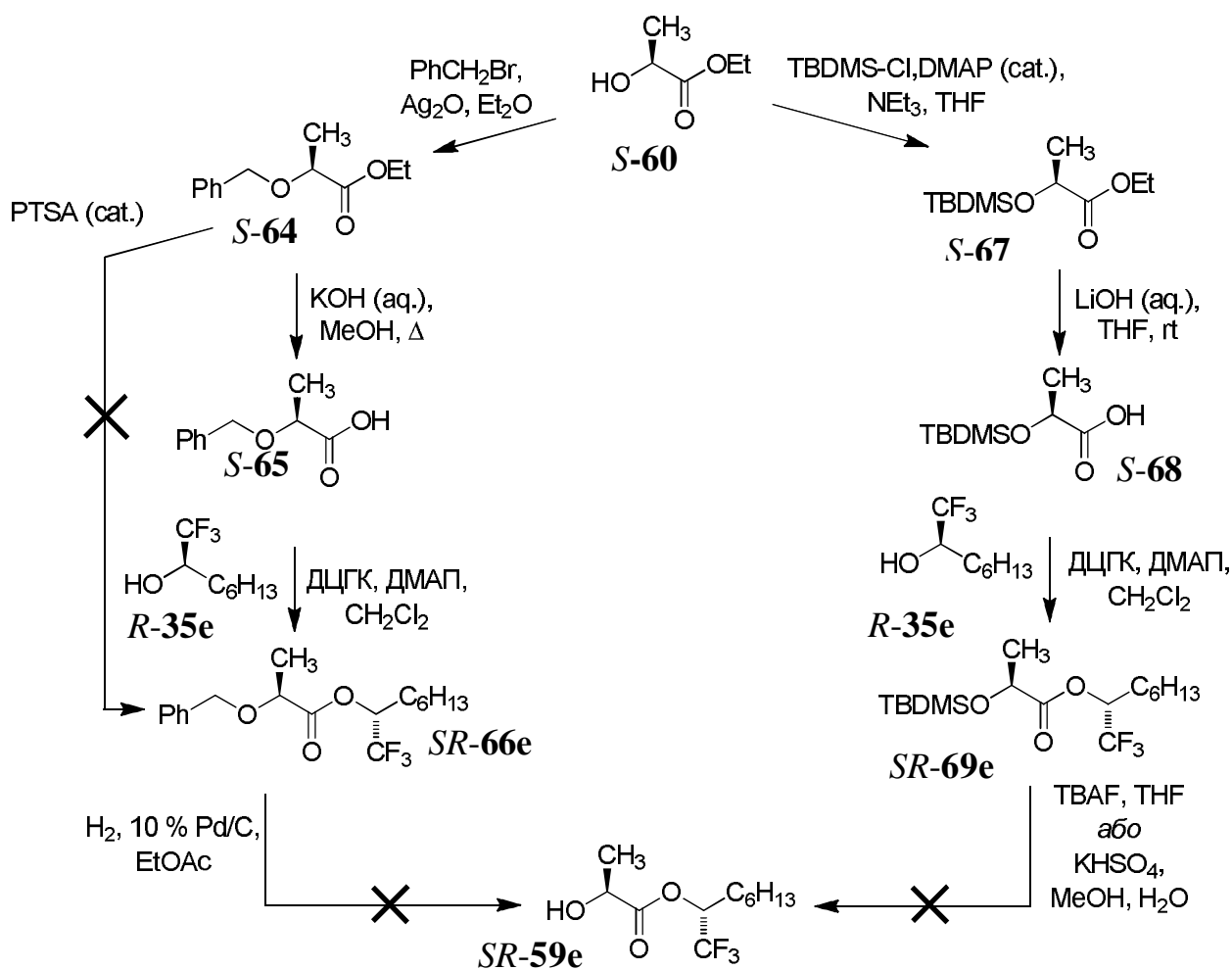


Рисунок 3.6 Ретросинтетичні схеми синтезу сполуки **LACTAF-n** виходячі з хлорангідриду *n*-терфенілдикарбонової кислоти **58** та *n*-алкіллактатів **59** (шлях А), з 4-фенілендиборної кислоти (**62**) та відповідних похідних *n*-бромобензойної кислоти **63** (шлях Б)

На шляху А ми розглянули варіанти використання бензильної та трет-бутилдиметилсилільної (TBDMS) захисних груп, схема 3.10. Обидві успішно вдалося ввести в лактатний фрагмент, який надалі був естерифікований трифторо-гептанолом. Проблеми виникли, на жаль, на останніх стадіях, при видаленні захисних груп. Як виявилось, гідрогеноліз *SR-66e* не веде до бажаного *SR-59e* ні при атмосферному, ні при підвищеному (30 атм.) тиску водню. Причини такої занадто високої резистентності бензильного захисту наразі лишилися неясними, але, так чи інакше, бензильний захист гідроксильної групи *S-60* не може бути використаний для синтезу *SR-59e*.

На жаль, і альтернативний шлях (через TBDMS-захист), на останній стадії не дав цільового продукту. Так *O*-десилілювання *SR-69e* тетрабутиламоній-фторидом (TBAF) відповідно до [119], за даними ГХ-МС, приводить до складної

суміші продуктів, тоді як при використанні  $\text{KHSO}_4$ , згідно роботи [120], реакція взагалі не відбувається.

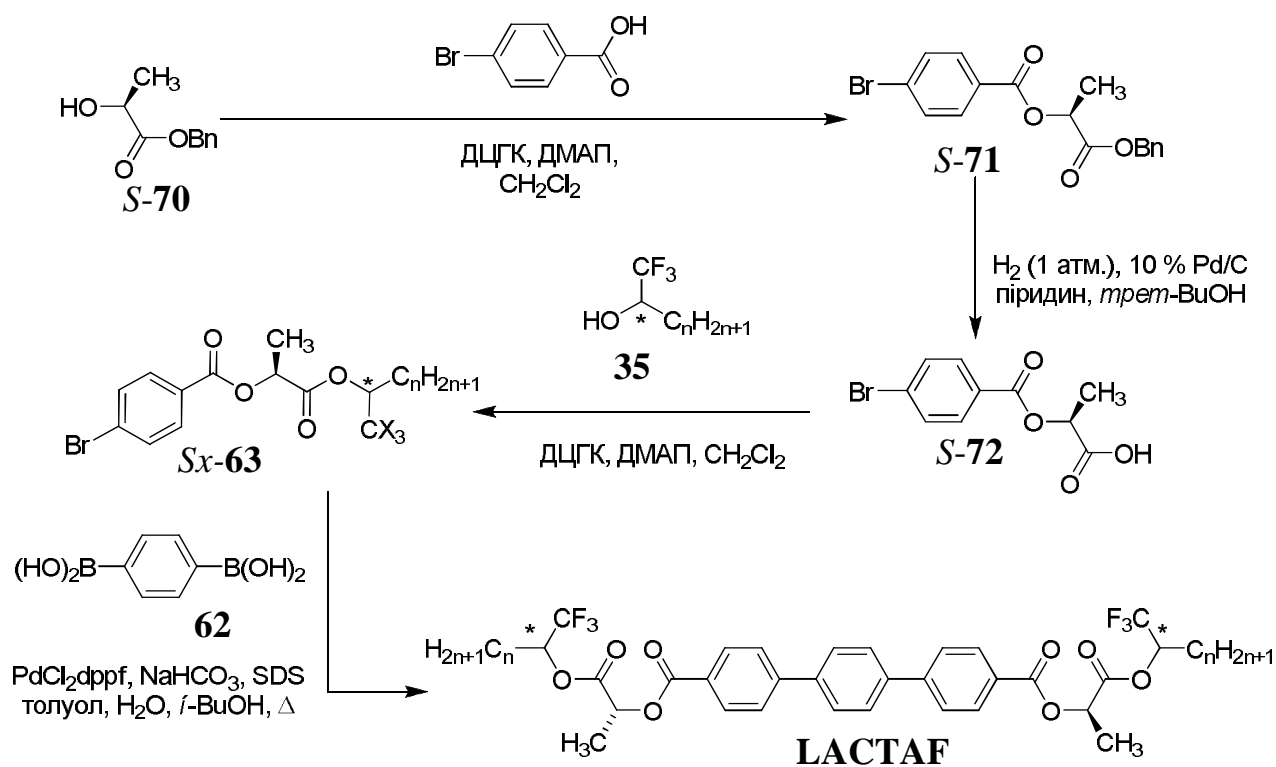


Тому нами була задіяна інша стратегія, згідно з якою терфенільне «ядро» сполук **LACTAF** формують на останній стадії за реакцією крос-сполучення Судзукі 1,4-фенілендиборної кислоти (**62**) з відповідними похідними *n*-бромобензойної кислоти **63** (рис. 3.7) [94].

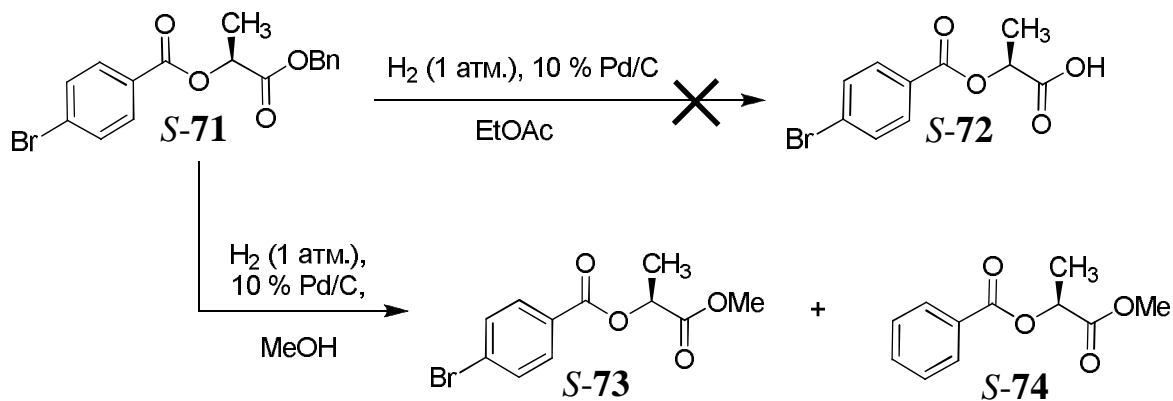
При такому підході захищену по карбоксильній групі молочну кислоту **70** естерифікують з утворенням *n*-бромобензоїльного похідного **71** і після видалення захисної групи отримують *n*-бромобензоїлмолочну кислоту **72**. Позитивною особливістю такої стратегії є те, що *n*-бромобензоїлмолочна кислота **72**, по суті, уявляє собою *універсальний напівпродукт* для синтезу похідних *n*-терфенілдикарбонової кислоти, які містять лактатний фрагмент, серед яких не тільки сполуки **LACTAF**, але й описані раніше похідні первинних



ведуть, головним чином, до переестерифікації естеру *S-71* за участю розчинника і супроводжуються відновленням ароматичного бромиду з утворенням метилових естерів *S-73* і *S-74* в якості основних продуктів реакції (п. 2; схема 3.12) [94].



Використання *трет*-бутилового спирту як розчинника дозволяє запобігти переестерифікації, але реакційна суміш швидко деградує з часом, що веде до витрати кислоти *S-72* у побічних процесах і утворення складної суміші, у якій кислота *S-72* за даними ВЕРХ є лише одним з основних продуктів реакції (таблиця 3.4, п. 3).

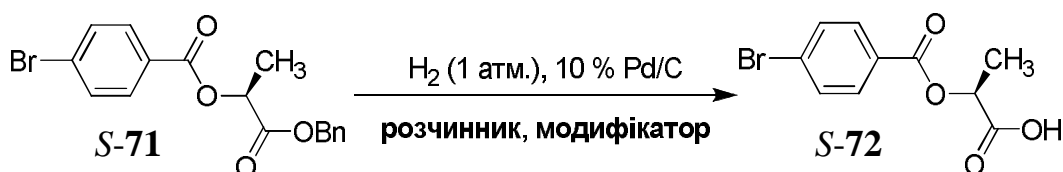


Враховуючи низьке значення рН реакційної суміші та припускаючи каталізовану кислотами природу побічних процесів, які приводять до втрати

кислоти *S-72*, ми використали надлишок піридину задля буферизації реакційної суміші. Так, при використанні етилацетату з додаванням піридину нам вдалося дещо зменшити кількість побічних продуктів реакції (п. 4). У *трет*-бутанолі додавання піридину взагалі мінімізує утворенням побічних продуктів, що дозволяє одержувати універсальний напівпродукт *S-72* із задовільним виходом та високою чистотою за даними ВЕРХ (п. 5).

Таблиця 3.4

## Оптимізація умов реакції



№	Розчинник	Модифікатор	Вміст продукту у реакційній суміші (ВЕРХ) <sup>a</sup> , %	Вихід, %	Чистота (ВЕРХ) <sup>a</sup> , %
1	етилацетат	—	— <sup>б</sup>	—	—
2	метанол	—	— <sup>в</sup>	—	—
3	<i>трет</i> -бутанол	—	78,0	— <sup>г</sup>	— <sup>г</sup>
4	етилацетат	піридин	80,0	— <sup>г</sup>	— <sup>г</sup>
5	<i>трет</i> -бутанол	піридин	97,0	65	97,5

<sup>a</sup> Колонка Prontosil 120-5-C18H, 4,0×250 мм; елюент: 70 % ацетонітрил/вода з додаванням 0,05 % трифторооцтової кислоти, аналітична довжина хвилі 254 нм.

<sup>б</sup> Немає реакції, див. схему 3.12.

<sup>в</sup> Див. схему 3.12.

<sup>г</sup> Пробний синтез; виділення та очистку продукту не виконували.

Кислотою *S-72* було естерифіковано (*R*)- та (*S*)-енантіомерні спирти **35д–35к** з отриманням відповідних діастереомерних естерів *SR-63* і *SS-63* (*Sx-63*, схема 3.11). Естери *Sx-63* вступають до Pd-каталізованої реакції крос-сполучення Судзукі з 1,4-фенілдиборною кислотою у міцелярному середовищі [121], яка приводить до цільових сполук *SR-LACTAF-5–10*, *SS-LACTAF-6*.

Структури нових сполук було підтверджено з використанням методів мас та <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії. В спектрах <sup>1</sup>H ЯМР сполук *SR*- та *SS-LACTAF* спостерігаються дублетні сигнали ароматичних протонів *H<sub>a</sub>* при 8,18–8,20 м.д.



хіральних груп в *орто*-діестері, що збільшує різницю у взаємодії із сорбентом між діастереомерними аналітами.

2. Підвищення енантіомерної чистоти (*R*)-1,1,1-трифтороалкан-2-олів досягається шляхом їх переведення у хлороацетати та повторення процедури ферментативного гідролізу під дією *Lipase MY*, що дозволяє одержувати (*R*)-1,1,1-трифтороалкан-2-оли з енантіомерним надлишком >99,9 %. В свою чергу, надлишкова конверсія в умовах ферментативного гідролізу під дією *Lipase MY* хлороацетатів, які є відходами після одержання (*R*)-1,1,1-трифтороалкан-2-олів за участю *Lipase MY*, з подальшим омиленням одержаних таким чином (*S*)-хлороацетатів дозволяє одержувати (*S*)-1,1,1-трифтороалкан-2-оли з високою енантіомерною чистотою.

3. Етиллактат та *O*-бензильований етиллактат не вступають до реакції переестерифікації з 1,1,1-трифтороалкан-2-олами в умовах кислотного каталізу.

4. Дебензилювання 1-((бензилокси)карбоніл)етил-4-бромобензоата шляхом гідрогенолізу з каталізом паладієм на вугіллі під атмосферним тиском водню не відбувається у етилацетаті; в метанолі утворюються, головним чином, продукти транс-естерифікації за участю розчинника та дебромування; реакційна суміш в *трет*-бутанолі швидко деградує із часом; вдалий перебіг реакції можливий при використанні у якості розчинника *трет*-бутанолу з додаванням піридину.

5. 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.

Основні положення розділу викладені у публікаціях автора [92, 94, 96, 109, 113, 115, 118].



## РОЗДІЛ 4 ВЛАСТИВОСТІ ЦІЛЬОВИХ СПОЛУК

З метою виявлення перспектив застосування нових хіральних сполук рядів **FOTDA-n** і **LACTAF-n** в розробці СЕРК матеріалів, ми дослідили такі їх фундаментальні характеристики, як вплив на фазові переходи в типових SmC матрицях, ефективність індукування гелікоїдальної структури, та для окремих представників нових сполук (кращих за параметрами), – основні сегнетоелектричні властивості – час оптичного переключення, спонтанну поляризацію, в'язкість, тощо. Ці дослідження дозволили нам в певних випадках з'ясувати зв'язок між властивостями матеріалів і молекулярною будовою хіральних компонентів.

В якості матриці («хазяїна», ахірального середовища) ми використовували бінарну суміш біфенілпіримідинів **75** [67] (рис. 4.1 (а)), яка має широкотемпературну смектичну-С мезофазу, а також порівняльну низькотопку ( $T_{\text{top}} < 16\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) суміш фенілпіримідинів **76** [122] (рис. 4.1 (б)). Обидва ці типи сполук складають основу переважної більшості промислових смектичних-С матеріалів [25, 28].

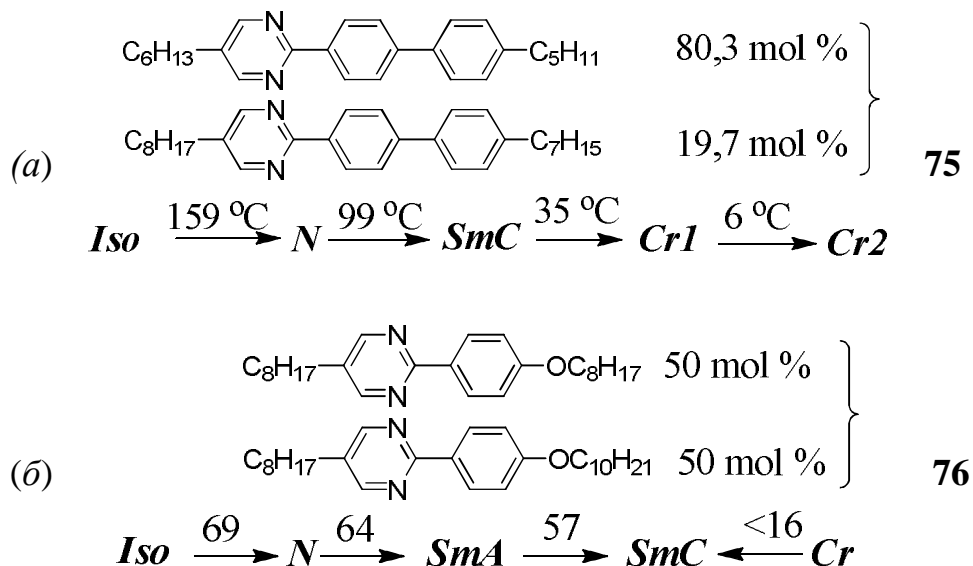


Рисунок 4.1 Хімічні структури компонентів ахіральних смектичних С матриць біфенілпіримідинів **75** (а) і фенілпіримідинів **76** (б), та їх фазові властивості

## 4.1 Фази і фазові переходи

Фазові переходи як для індивідуальних хіральних сполук, так і для їх композитів у нехіральних матрицях, вивчались методами політермічної поляризаційної мікроскопії (ППМ) та диференціальної скануючої калориметрії. Визначення типу РК фаз проводили за характеристичними текстурами, які спостерігаються методом ППМ в режимі охолодження.

### 4.1.1 Власні фазові властивості хіральних компонентів

Із загальних уявлень [13, 19, 25], наявність в молекулах **FOTDA** і **ЛАСТАФ** двох термінальних замісників з розгалуженою структурою не має сприяти утворенню власних мезофаз.

Дійсно, було встановлено, що сполуки **FOTDA-4-8** не виявляють власного мезоморфізму. Усі сполуки ряду **FOTDA-4-8** є рідинами за нормальних умов, за винятком **FOTDA-6** ( $T_{\text{топ}} = 42,1\text{--}42,2$  °C). В той же час, температури топлення їх описаних в літературі нефторованих аналогів **26** (див. табл. 1.2, п.1, стор. 53) складають 79–87 °C.

Хіральний компонент **FOTDA-Ar** – тверда сполука ( $T_{\text{топ}} 58$  °C), яка легко кристалізується і не виявляє власних мезоморфних властивостей.

Сполуки **SR-ЛАСТАФ-5-10** також є високоплавкими, як для РК компонентів, див. рис. 4.2.

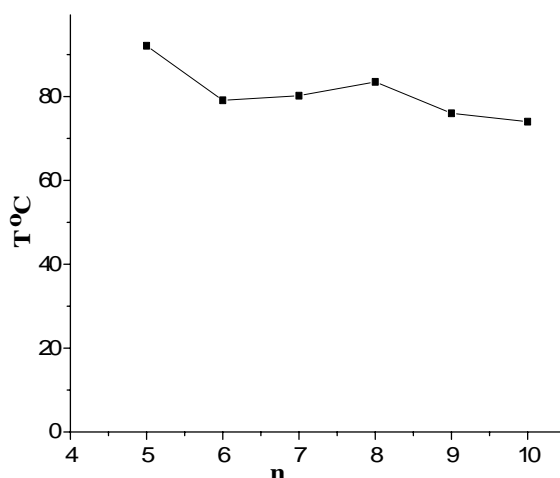


Рисунок 4.2 Температури топлення у гомологічному ряду **SR-ЛАСТАФ-n** за даними ДСК

Дещо несподіваним виявилось те, що деякі сполуки ряду *SR-LACTAF*, незважаючи на наявність в їх молекулах чотирьох розгалужень у термінальних замісниках, продемонстрували схильність до утворення монотропних мезофаз. Так, при дослідженні власних фазових властивостей ХК *SR-LACTAF-5* та **-6** методом політермічної поляризаційної мікроскопії (ППМ) було виявлено, що при охолодженні з ізотропного стану ці ХК схильні до значного переохолодження і здатні утворювати монотропні хіральні мезофазу (рис. 4.3). Представник діастереомерного ряду, *SS-LACTAF-6* має  $T_{\text{top}} = 67,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  і власного мезоморфізму не виявляє.

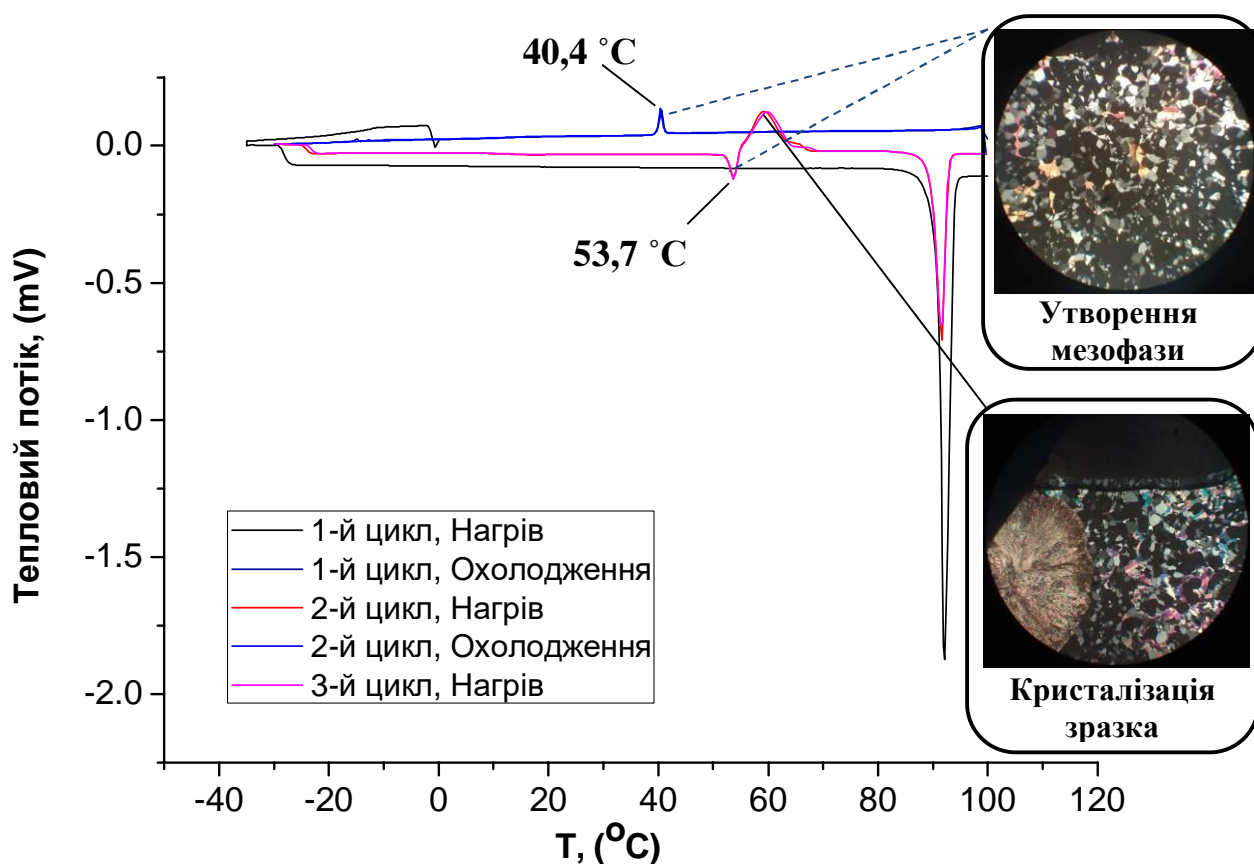


Рисунок 4.3 Дані ДСК та поляризаційної мікроскопії для *SR-LACTAF-5*

Подовжена, анізотрична форма молекул сполук типу **FOTDA** та *S,R-LACTAF*, яка в останньому випадку навіть приводить до появи монотропного мезоморфізму, має сприяти добрій сумісності з рідкокристалічними матрицями, тобто можна очікувати від цих сполук відсутності значного негативного впливу на фазові переходи СЕРК матеріалів.

До того ж, низькі температури топлення в ряду **FOTDA** мають також сприяти більш високій розчинності в СЕРК матрицях та придушенню кристалізації.

#### **4.1.2 Фазові властивості композицій дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифтороалкан-2-олів (FOTDA-n)**

В цілому фазові властивості композицій хіральних компонентів **FOTDA-4-8** в ахіральній РК матриці **75** мають подібний характер (див. рис. 4.5 та рис. 4.4). Як було вказано вище (див. підрозділ 4.1.1), ХК **FOTDA-n** не виявляють власного мезоморфізму, однак, незважаючи на це, введення цих ХК до ахіральної РК матриці **75**, навіть у концентраціях 20–25 мол. % (а в деяких випадках і до 33 мол. %, див. рис. 4.4 та 4.7) не приводить до значного звуження температурного інтервала SmC\* фази [92].

При охолодженні з ізотропного стану (*Iso*) неорієнтованих зразків композицій з невеликими та помірними концентраціями **FOTDA-4-8** спочатку спостерігається утворення індукованої холестеричної фази (*N\**) у вигляді добре відомої конфокальної текстури на ділянках із спонтанною гомеотропною орієнтацією молекул ([17] та рис. 4.5). Подальше охолодження приводить до утворення ортогональної смектичної фази (*SmA\**), яка характеризується відсутністю пропускання світла між схрещеними поляроїдами на ділянках зразка із спонтанною гомеотропною орієнтацією, а також типовою фокально-конічною текстурою. Подальше охолодження приводить до утворення похилої смектичної фази SmC\* (*schlieren*-текстура на ділянках зразка із спонтанною гомеотропною орієнтацією, часткове руйнування чітких меж доменів на ділянках з планарною орієнтацією, а також, в деяких випадках, утворення поперечних ліній на доменах фокально-конічної текстури, і текстура цієї фази залишається, в цілому, незмінною (за винятком зміни кольору текстури, яка відбувається внаслідок зміни величини кроку надмолекулярного гелікоїда) до кімнатної температури. Типові текстури наведені на рисунку 4.5.

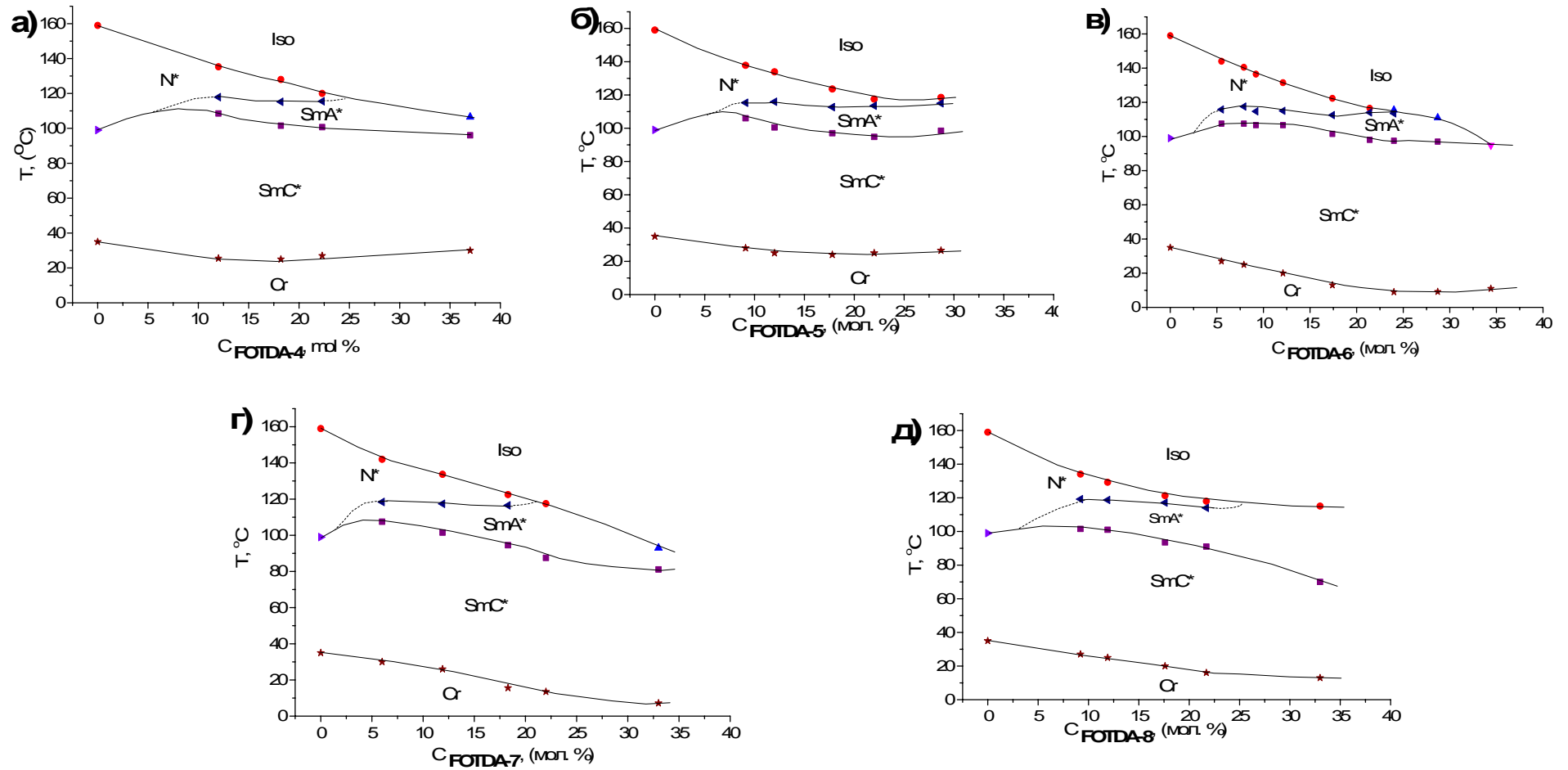


Рисунок 4.4 Концентраційні залежності температур фазових переходів ( $Iso \rightarrow N^*$  ( $\bullet$ ),  $N^* \rightarrow SmA^*$  ( $\blacktriangleleft$ ),  $N^* \rightarrow SmC^*$  ( $\blacklozenge$ ),  $SmA^* \rightarrow SmC^*$  ( $\blacksquare$ ),  $SmC^* \rightarrow Cr$  ( $*$ )) композицій сполук **FOTDA-4** (а), **FOTDA-5** (б), **FOTDA-6** (в), **FOTDA-7** (г), **FOTDA-8** (д) в смектичній матриці **75**

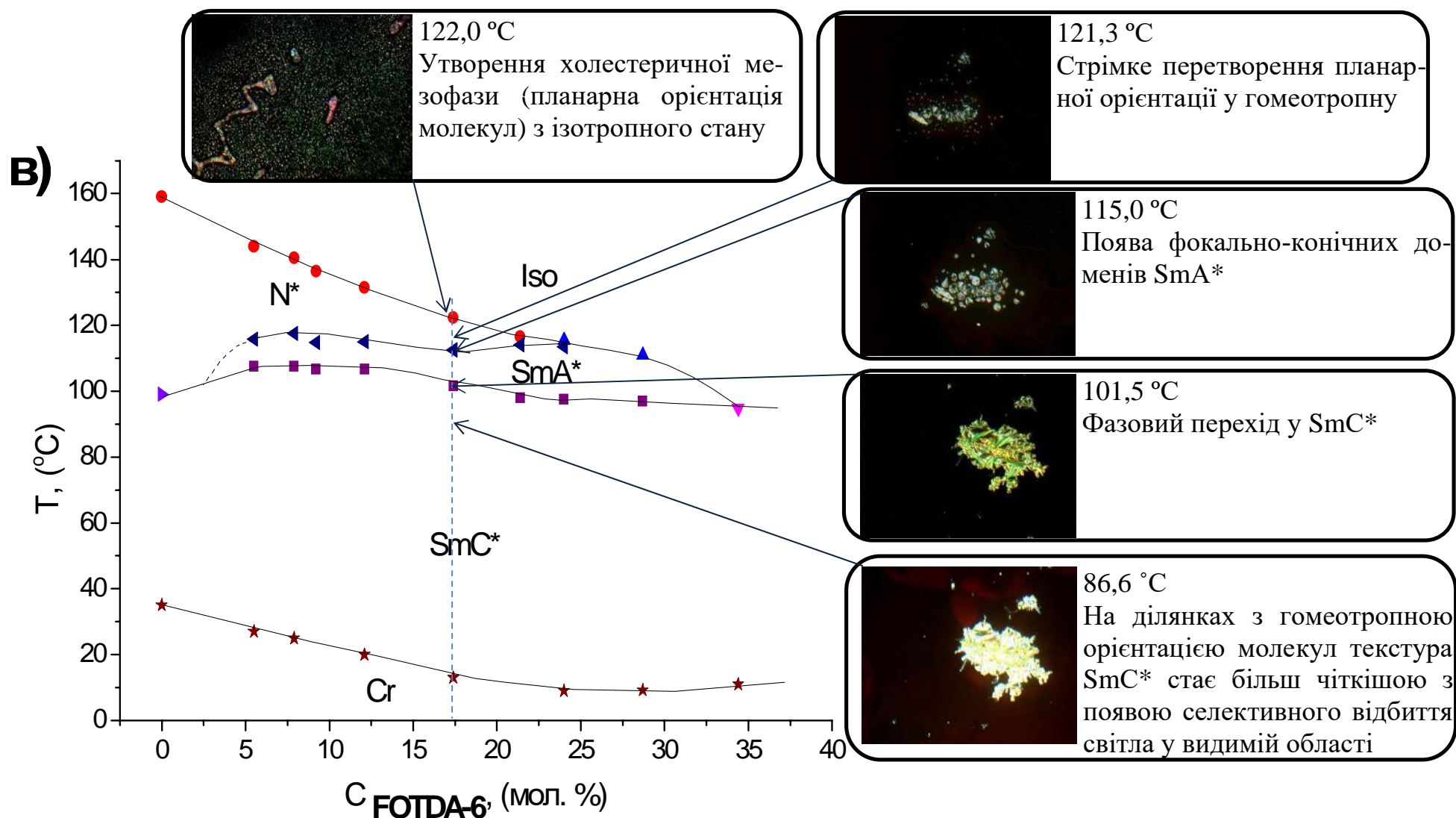


Рисунок 4.5 Типові текстури мезофаз, утворюваних композиціями ХК компонентів **FOTDA-n** у ахіральній РК матриці **75**, на прикладі композиції з 17,0 мол. % **R-FOTDA-6**

При збільшені концентрації ХК холестерична фаза майже повністю придушується і при охолодженні зразків з ізотропного стану спостерігається утворення доменів ортогональної  $SmA^*$  фази (рис. 4.6 (а)). Подальше охолодження приводить до утворення фази  $SmC^*$  з характерною текстурою (рис. 4.6 (б)).

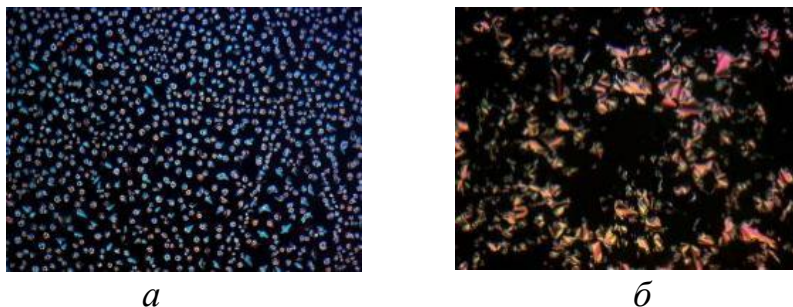


Рисунок 4.6 Текстури мезофаз, утворюваних композицією з 24 моль % FOTDA-6 у ахіральній РК матриці 75. Утворення фокально-коничної текстури  $SmA^*$  фази при 114,3 °C (а), текстура  $SmC^*$  фази при 88,6 °C (б)

Індукування саме хіральної синклінної  $SmC^*$ , а не феріелектричної або антиклінної, мезофази було підтверджено вивченням діелектричного гістерезису для типових сумішей **FOTDA-n** у РК матриці **75** (див. підрозділ 5.1).

Як видно з рисунків 4.4 та 4.7 термодинамічно стійка  $SmC^*$  фаза при концентраціях ХК до 25 мол. % існує в інтервалі 20–80 °C. За більш високих концентрацій суто  $SmC^*$  фаза спостерігається, лише для вищих гомологів цього ряду **FOTDA-7** та **FOTDA-8**, тоді як введення нижчих гомологів в концентраціях більше 30 мол. % приводить до утворення широких двофазних областей, що, ймовірно, пов'язане з обмеженою розчинністю цих ХК в РК матриці **75**.

Слід також зазначити, що гомологи **FOTDA-4-6** майже не руйнують  $SmC^*$  фазу, коли в сумішах з **FOTDA-7** та **-8** спостерігається певна депресія температур фазового переходу  $SmA^* \rightarrow SmC^*$ . Імовірна причина такого ефекту полягає у неспівмірності довжини молекул ХК та матриці. В цих випадках, як відомо [123], при похилому пакуванні молекул мав би утворюватися т.з. «виключний об'єм», що термодинамічно не вигідно. Отже, в таких системах, при зменшенні кута нахилу (фактично, при переході до ортогональної фази) молекули набувають можливості ковзати уздовж довгої вісі і, таким чином,

заповнювати цей виключний об'єм. З іншого погляду, це є фактично частковим зануренням найдовших молекул з одного смектичного шару до сусіднього. Як буде показано далі (див. підрозділ 4.2.1), саме таке часткове занурення в сусідній шар є найбільш імовірною причиною зростання ЗЗ при подовженні термінальних алкільних ланцюгів молекул ХК.

Усі досліджені композиції ХК **FOTDA-n** виявляють зниження температур топлення у порівнянні з чистим РК **75**. З рис. 4.7 видно, що з подовженням термінальних замісників в молекулах ХК спостерігається тенденція до зниження температур топлення композицій з РК матрицею **75**, і, таким чином, починаючи зі сполуки **FOTDA-6**, при концентраціях більше 20 мол. % температури топлення виявляються нижчими за кімнатну. Окрім того, кристалізація зразків не відбуваються одразу, усі досліджені композиції схильні до тривалого переохолодження.

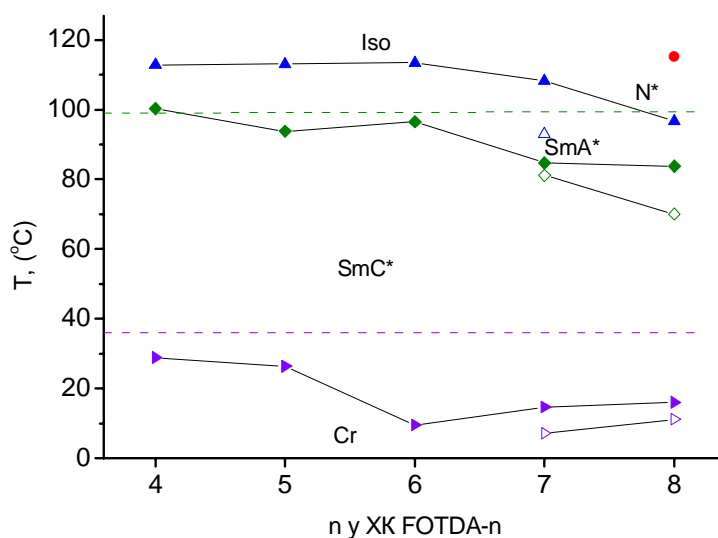


Рисунок 4.7 Залежності температур фазових переходів сумішей з сполук **FOTDA-n** у концентраціях ~25 та 33 мол. % (заповнені та пусті символи відповідно) у матриці **81** від довжини термінальних алкільних ланцюгів (n=4-8). Пунктирними лініями (зеленою та фіолетовою) відображено перехід до SmC\* та температури топлення відповідно для вихідної ахіральної матриці **75**

Таким чином, з огляду впливу на інтервал існування практично важливої SmC\* фази, найбільш перспективними ХК слід вважати гомологи **FOTDA-6** (при її концентраціях до 25 мол.%) та **FOTDA-7**, а в сенсі зростання ЗЗ – найвищі гомологи цього ряду **FOTDA-7** та **FOTDA-8**.



### 4.1.3 Фазові властивості композицій дієстеру *n*-терфенілдикарбоної кислоти та (*R*)-2,2,2-трифтор-2-*n*-толілетанолу (FOTDA-Ar)

На рисунку 4.8 наведено залежність температур фазових переходів від концентрації FOTDA-Ar у РК матриці 75. Подібно до алкільних аналогів (FOTDA-Ar), сполука FOTDA-Ar (рис. 4.8) зменшує температуру ізотропно переходу, але майже не впливає на верхню межу існування SmC\* фази (пор. рис. 4.8 з рис. 4.4). Вплив на температуру фазового переходу SmA\*→SmC\* сполуки FOTDA-Ar близький до середніх гомологів FOTDA-4-6. Але, на відміну від алкільних аналогів, сполука FOTDA-Ar утворює досить широку блакитну фазу (рис. 4.8), яку було ідентифіковано за типовою оптичною текстурою [17], наведеною на рис. 4.9.

Утворення блакитної фази (BP) навіть при малих концентраціях сполуки FOTDA-Ar свідчить про значно більшу закручуючу здатність FOTDA-Ar у фазах нематичного типу, ніж у FOTDA-n [92]. Найбільш імовірно, це є наслідком підвищення ступеня хіральності при заміщенні алкільного замісника у сполуках FOTDA-n на більш поляризований арильний замісник (див. підрозділ 1.3.2).

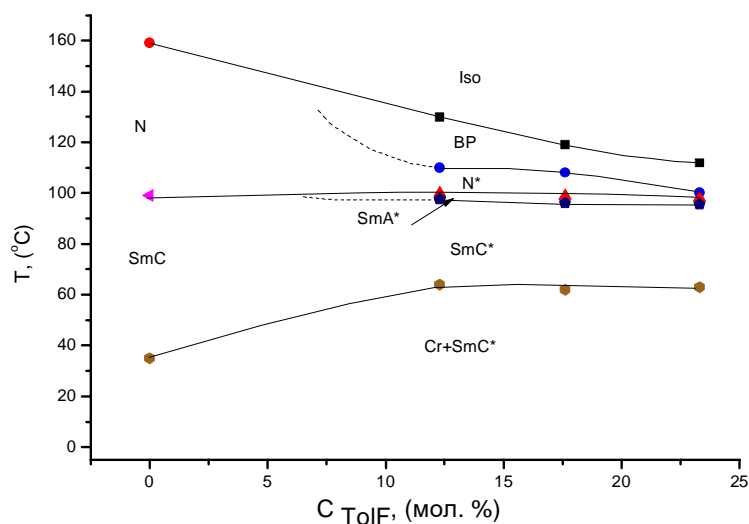


Рисунок 4.8 Концентраційна залежність фазових переходів (*Iso*→BP (■), BP→N\* (●), N\*→SmA\* (▲), SmA\*→SmC\*(▼), SmC\*→Cr (◆)) композицій сполуки FOTDA-Ar у РК матриці 75 згідно з даними ППМ

Характерною особливістю композицій ХК FOTDA-Ar є утворення досить термостабільної твердої фази ( $T_{\text{топ.}} > 60^{\circ}\text{C}$ ) нижче за SmC\* для усіх досліджених концентрацій ХК, яка вища, ніж у всіх складових, і матриці 75, і ХК, окремо.

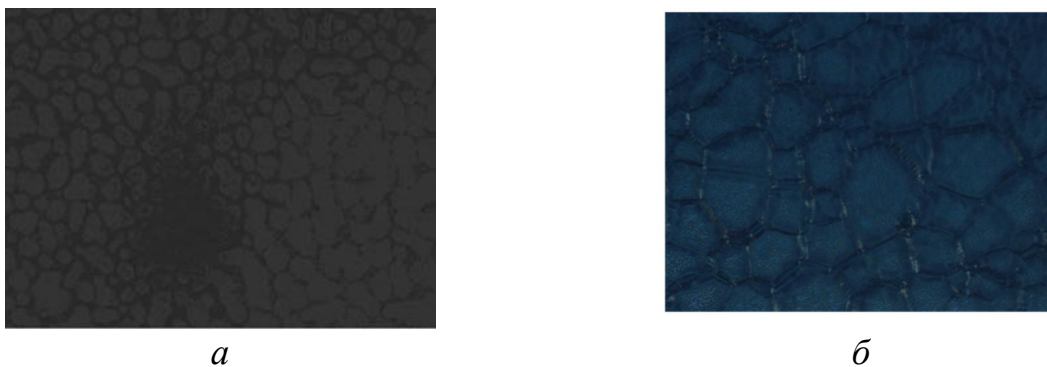


Рисунок 4.9 Оптичні текстури голубої фази (BP) композицій **FOTDA-Ar** в РК матриці **75**: *a*) 110,8 °С, текстура що утворюється при охолодженні з ізотропного стану неорієнтованого зразка **FOTDA-Ar** (22 мол. %) *б*) 124 °С текстура отримана при нагріванні планарно орієнтованого зразка **FOTDA-Ar** (12 мол. %)

Це може вказувати або на формування стабільних комплексів (**FOTDA-Ar/75**), або на утворення більш впорядкованої мезофази. З практичного боку, цей несподіваний фактор є вочевидь негативним і може зашкодити використанню сполук **FOTDA-Ar**.

#### 4.1.4 Фазові властивості композицій дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів

Також, як і для сполук **FOTDA-n**, фазові властивості композицій гомологів **SR-LACTAF-5–10** були досліджені для бінарної суміші біфенілпіримідинів **75** (рис. 4.1, стор. 89); фазові діаграми наведені на рис. 4.11, а типові текстури - на рис. 4.12. Видно, що в області концентрацій до  $\approx 20$  % всі гомологи **SR-LACTAF-n** мають схожий вплив на фазові переходи:

- помірне зниження температури переходу Iso-Мезофаза
- індукування ортогональної  $SmA^*$  фази
- відсутність розвпорядковуючого впливу на  $SmC^*$  фазу
- майже відсутнє утворення евтектики, температури топлення ледь залежать від концентрації ХК.

Слід зазначити, що на відміну від ХК **FOTDA-n**, текстури похилої фази усіх досліджених композицій гомологічних **SR-LACTAF-5–10** характеризуються чіткими поперечними лініями на доменах. При охолодженні їх кількість

поступово зростає і вони стають ще більш вираженими. Згідно з [17] подібна поведінка характерна для більш впорядкованих похилих фаз типу  $SmC^*_{FI}$  або  $SmC^*_A$  [124, 125].

Варто зауважити, що в нашому випадку набуття чіткості цими поперечними лініями триває уздовж 3–5 град, що унеможлиблює точне визначення температури фазового переходу. Отже, як було вказано вище, (див. підрозділ 1.1) впевнено ідентифікувати, яка саме похила фаза спостерігається, можна лише при ретельному дослідженні сегнетоелектричних властивостей цих матеріалів.

Сполука *SS-LACTAF-6* при введенні в ахіральну матрицю **75** виявляє властивості, схожі з її діастереомером *SR-LACTAF-6* (рис. 4.11), за виключенням впливу на холестеричну фазу, яка майже повністю зникає при концентрації ХК вище 15 мол % (рис. 4.12). Також, як і для *SR*-діастереомерів, у випадку *SS*-аналогу текстури похилої фази містять яскраво виражені поперечні лінії на доменах (такі ж, як наведені на рис. 4.12), що може свідчити про антиклінне упорядкування [94].

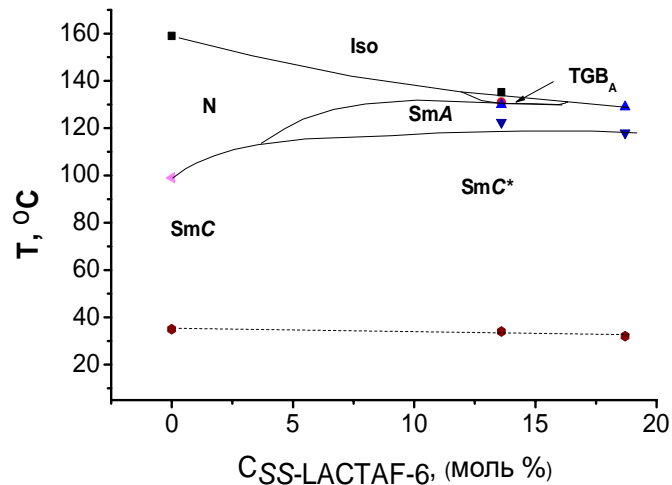


Рисунок 4.10 Концентраційні залежності температур фазових переходів ( $Iso \rightarrow N^*$  (■),  $N^* \rightarrow TGB_A$  (●),  $Iso \rightarrow SmA^*$  (▲),  $TGB_A \rightarrow SmA^*$  (►),  $N \rightarrow SmC$  (◄),  $SmA^* \rightarrow SmC^*$ ,  $SmC^* \rightarrow Cr + SmC^*$  (\*)) композицій сполук *SS-LACTAF-6*

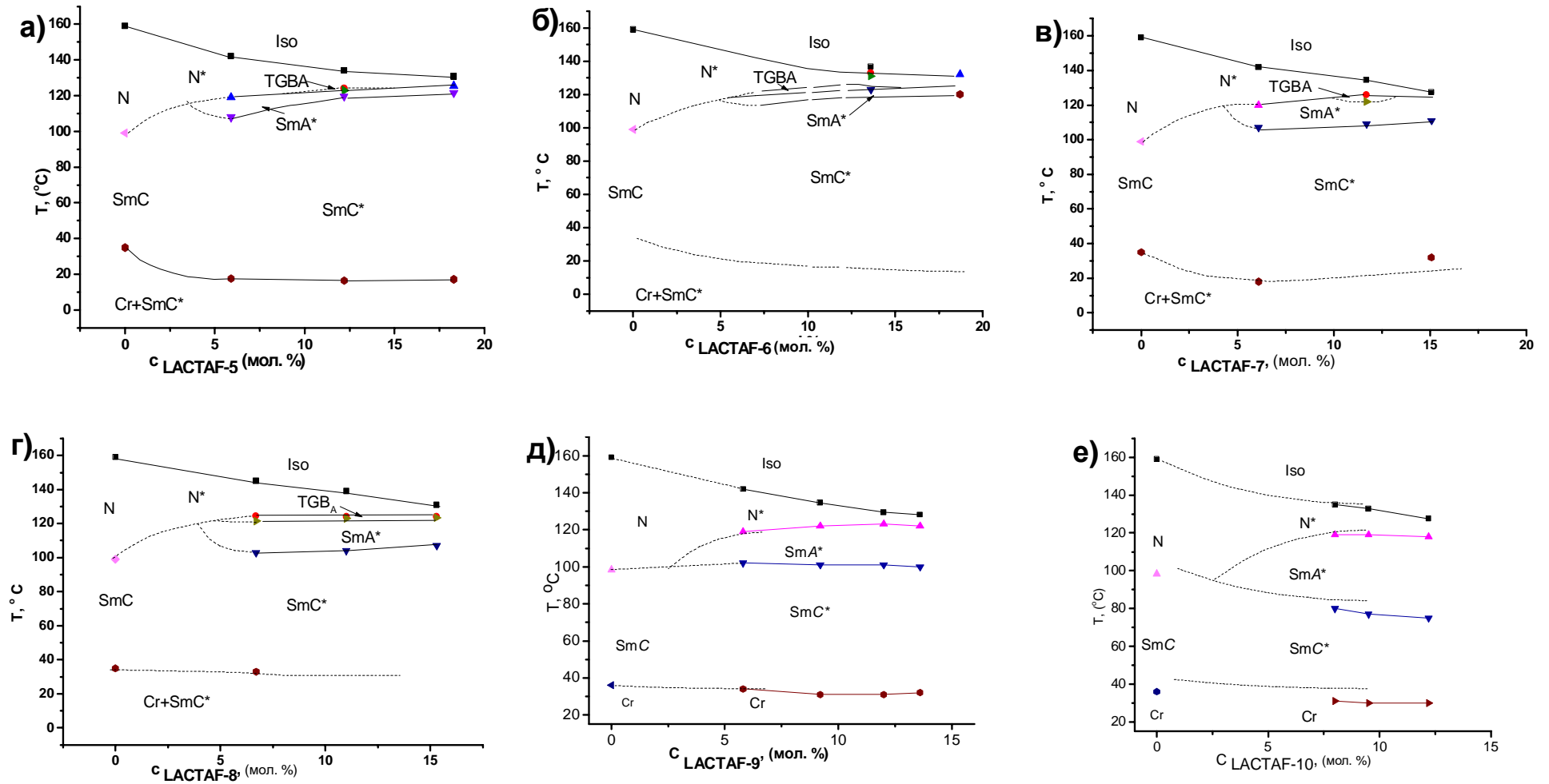


Рисунок 4.11 Фазві діаграми композицій сполук *SR-LACTAF-5* (а), *SR-LACTAF-6* (б), *SR-LACTAF-7* (в), *SR-LACTAF-8* (г), *SR-LACTAF-9* (д), *SR-LACTAF-10* (е) в смектичній матриці **75** за даними ПІМ (*Iso*→*N\** (■), *N\**→*TGB<sub>A</sub>* (●), *N\**→*SmA\** (▲), *TGB<sub>A</sub>*→*SmA\** (►), *N\**→*SmC\** (◄), *SmA\**→*SmC\** (▼), *SmC\**→*Cr+SmC\** (\*))

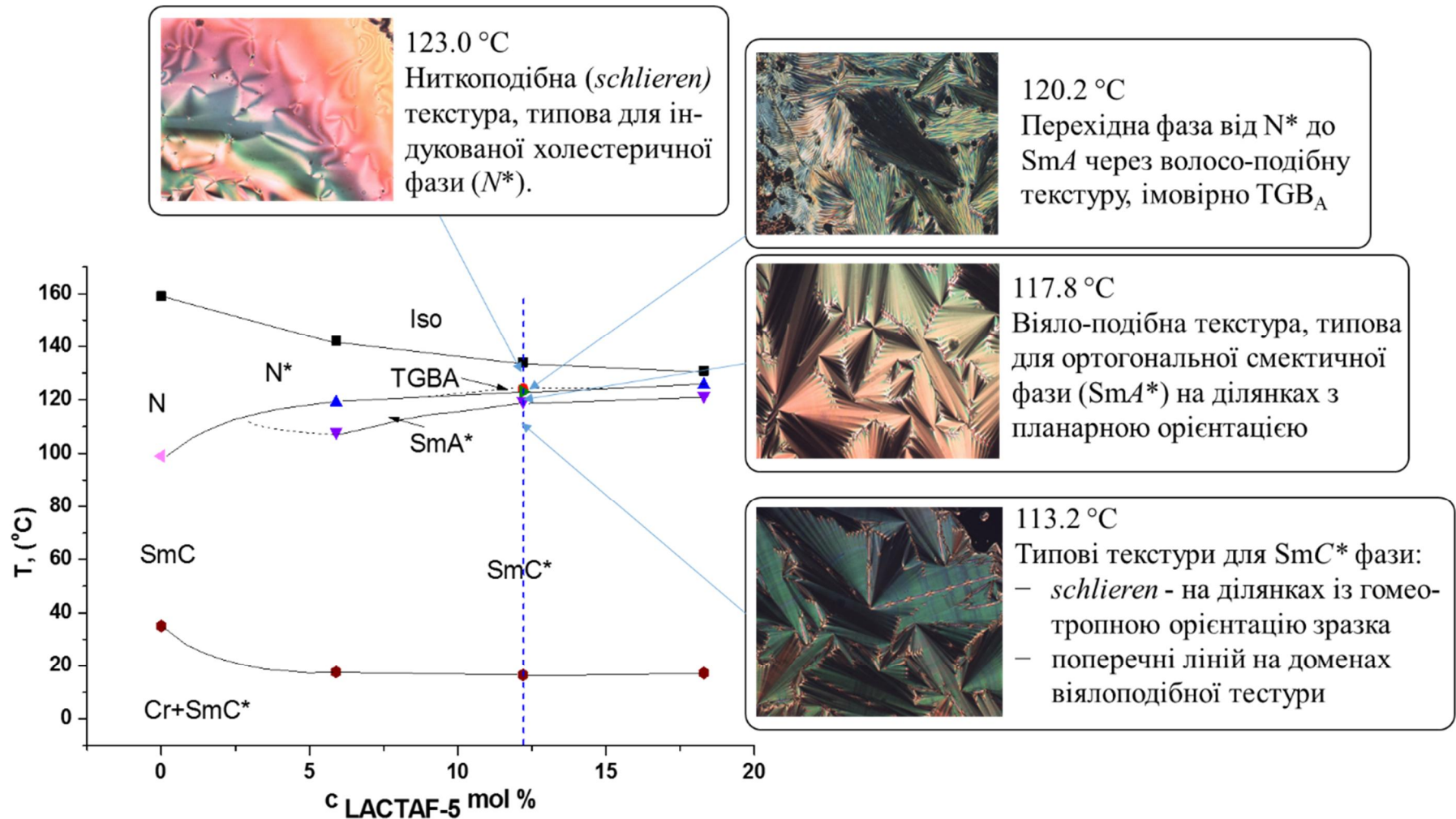


Рисунок 4.12 Типові текстури мезофаз, утворюваних композиціями ХК компонентів *SR-LACTAF* у ахіральній РК матриці **75**, на прикладі композиції з 12,2 мол. % *SR-LACTAF-5*

## 4.2 Закручуючі властивості

Властивості гелікоїдального надмолекулярного впорядкування у індукованих  $SmC^*$  і  $N^*$  мезофазах РК композицій досліджуваних сполук вивчали шляхом вимірювання температурних залежностей довжин хвилі максимумів селективного відбиття світла ( $\lambda_{max}$ ; див. підрозділ 1.1.2.1). Крок гелікоїда ( $p_0$ ) у мезофазах оцінювали із значень  $\lambda_{max}$  за рівнянням 1.2 (стор. 35). Закручуючу здатність ( $\beta$ ) цільових хіральных компонентів взагалі визначали як кутовий коефіцієнт в лінійній області залежності зворотнього кроку гелікоїда від концентрації ХК за рівнянням 1.1 (стор. 34).

### 4.2.1 Закручуючі властивості хіральных дієстерів *n*-терфеніл-дикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-олів (FOTDA-*n*)

На рис. 4.13 наведені температурні залежності кроку гелікоїда ( $p_0$ ) для композицій **FOTDA-4–8** та **FOTDA-Ar** в різних концентраціях у РК матриці **75**. Всі ХК характеризуються розкручуванням гелікоїда при підвищенні температури. Видно, що в композитах зі сполукою **FOTDA-4** повністю позбутися селективного відбиття світла у видимому діапазні при 25 °С вдається лише при високих її концентраціях (> 35 мол. %). Для композитів з ХК **FOTDA-5** ця порогова концентрація вже становить  $\approx 18$  мол.%. З практичної точки зору, найбільш прийнятні властивості виявляють композиції сполук **FOTDA-6–8**, в яких селективне відбиття світла при 25 °С навіть для повнокрокового максимуму дифракції (який спостерігається при похилому падінні світла) зсувається в ультрафіолет вже при концентраціях близько 17-18 мол. %. А якщо взяти до уваги мінімальну межу «робочого інтервалу» композиту, +50 °С, то суміші з **FOTDA-6** «долають цей бар'єр» тільки при  $\approx 33$  мол. %, коли ХК **FOTDA-7** або **-8** – вже при 22-24 мол.% [92, 115, 118].

При дослідженні температурних залежностей  $p_0$  в індукованій  $SmC^*$  композицій **FOTDA-Ar**, молекули якої містять толільні термінальні замісники, у РК матриці **75** було виявлено, що селективне відбиття світла при помірних

концентраціях знаходиться у інфрачервоній області, і у видимому діапазоні дифракція спостерігається лише при високих концентраціях (рис. 4.13 (e)). В досліджених композиціях **FOTDA-Ar**, як і у випадку ХК **FOTDA-n**, спостерігається збільшення кроку гелікоїда з температурою.

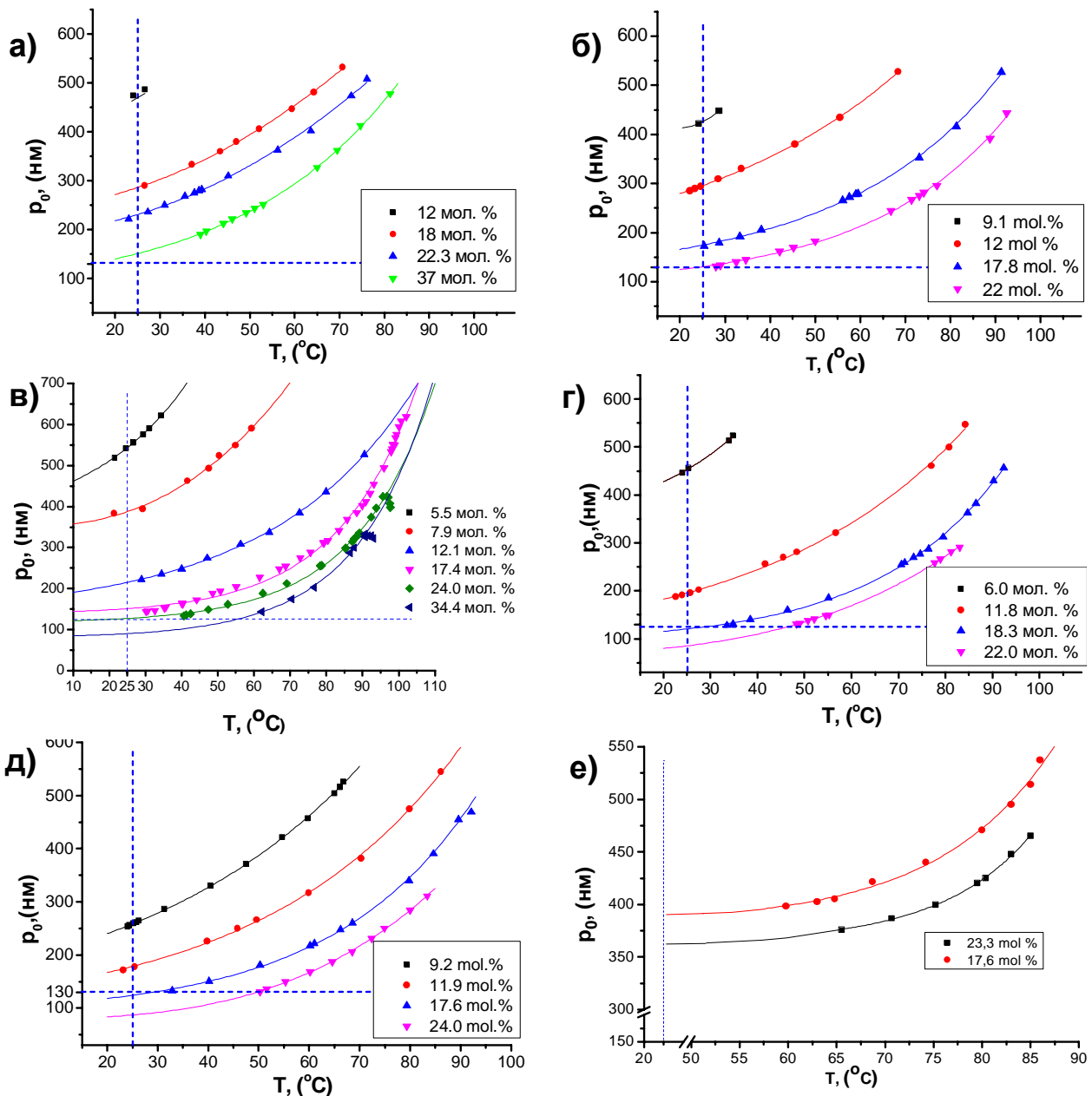


Рисунок 4.13 Температурні залежності кроку гелікоїда ( $p_0$ ) для гомологів **FODTA-4** (a), **FODTA-5** (б), **FODTA-6** (в), **FODTA-7** (г), **FODTA-8** (д), **FODTA-Ar** (e) при різних концентраціях у РК матриці 75. Горизонтальні пунктирні лінії відповідають  $p_0$ , при яких максимум селективного відбиття світла більше не спостерігається у видимому діапазоні. Вертикальні пунктирні лінії при 25 °C вказують значення  $p_0$ , взяті для обчислення  $\Delta z$

На рис. 4.14 наведені концентраційні залежності та кроку гелікоїда для композицій сполук **FOTDA** у РК матриці **75**.

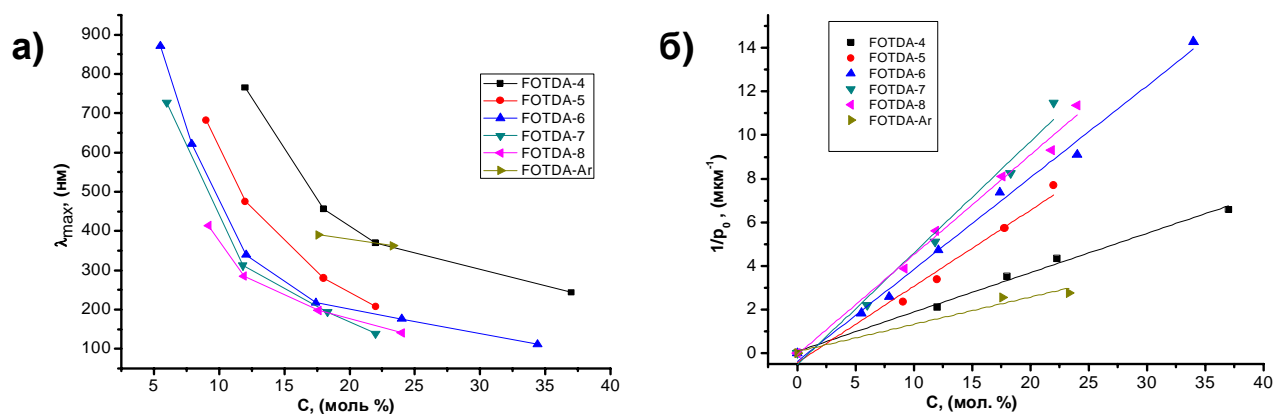


Рисунок 4.14 Концентраційні залежності  $\lambda_{\max}$  (а) та зворотнього кроку (б) гомологів **FOTDA-n** ( $n = 4$ (■),  $n = 5$  (●),  $n = 6$  (▲),  $n = 7$  (▼),  $n = 8$  (◄),  $n = Ar$  (►)) в РК матриці **75** при 25 °C

Слід зазначити, що концентраційна залежність зворотнього кроку, яка характеризує значення закручуючої здатності ( $1/p_0$ , рис. 4.14 (б)), для гомологів **FOTDA-n** залишається лінійною у доволі широких концентраційних діапазонах. Навіть у випадку сполуки **FOTDA-4** з найкоротшими алкільними замісниками лінійність спостерігається у інтервалі концентрацій до 37 мол. %.

В таблиці 4.1 наведені дані щодо закручуючої здатності **FOTDA-n** та **FOTDA-Ar** у РК матрицях **75** та **76** (рис. 4.1, стор. 89). Окрім того, для порівняння в аналогічних умовах була оцінена 33 відомої сполуки **26** (таблиця 4.1, п. 1). З таблиці 4.1 видно, що оцінка 33 ХК **26e** (п. 1) у порівнянні з його фторованим аналогом **FOTDA-6** (п. 5) в ідентичних умовах дійсно свідчить про те, що заміна метильної групи біля хіральних центрів на трифторметильну приводить до значного (більше ніж у півтора рази) збільшення  $\beta$ .

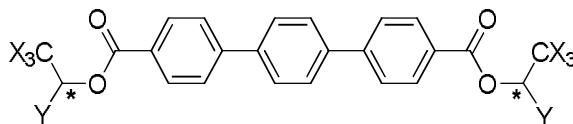
В межах ряду **FOTDA-4–8** має місце сильна залежність 33 від довжини термінальних замісників. Так, при переході від **FOTDA-4** (таблиця 4.1, п. 2) до **FOTDA-7** (п. 5) 33 зростає більше ніж у 2,5 рази. Проте подовження термінальних алкілів при переході до **FOTDA-8** (п. 6) не веде до подальшого зростання  $\beta$ , і значення для **FOTDA-7** і **FOTDA-8** співпадають в межах експериментальної похибки. Таким чином, можна стверджувати, що, як найкращим чином видно на рис. 4.15, залежність 33 від довжини алкільних ланцюгів для ряду **FOTDA** в РК



матриці **75** виходить на насчнення, і можливість керування  $\beta$  за рахунок змінення довжини термінальних замісників в цьому ряді є обмеженою ХК **FOTDA-7**.

Таблиця 4.1

**Закручуюча здатність<sup>1</sup> ( $\beta$ ) FOTDA-4–8, FOTDA-Ar, 26e у РК матрицях 75, 76**



№	Хіральний компонент	n або Ar	$ee^2$ , %	$\beta^{3,4}$ , мкм <sup>-1</sup>		
				Матриця		
				<b>75</b>		<b>76<sup>7</sup></b>
				N*	SmC*	SmC*
1	<b>S-26</b> (X = H, Y = C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> )	6	>99	–	+22 <sup>6</sup>	–
2	<b>R-FOTDA-n</b> (X = F, Y = C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> )	4	99,8	<< 8 <sup>5</sup>	–18	–11
3		5	99,2		–32	–18
4		6	99,9		–36	–22
5		7	96,2		–44 (–46)	–25
6		8	94,0		–45 (–47)	–27
7	<b>R-FOTDA-Ar</b> (X = F)	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	44,0	31	–13 (–29)	–8 (–19)

<sup>1</sup> Якщо не вказано інше, значення  $\beta$  обчислювали з експериментальних або екстрапольованих значень  $\lambda_{\max}$  (4.14 (a)) і  $p_0$  (рис.4.13, стор. 103, ) при 25 °C з рівняннями, відповідно 1.1 і 1.2

<sup>2</sup> Наведено енантімерний надлишок ( $ee$ ) відповідних спиртів **R-35г–35з**, **S-47e**, **R-46**.

<sup>3</sup> Закручуючу здатність, екстрапольовану до  $ee$  100 % (наведена у дужках), обчислювали як  $\beta_{100} = 100 \cdot \beta_{\text{фактична}} / ee$ .

<sup>4</sup> Подобиці щодо визначення знаку гелікоїда, який індукується цільовими сполуками наведені у експериментальній частині (див. стор. 142).

<sup>5</sup>  $\beta$  оцінена на підставі відсутності селективного відбиття світла для всіх досліджених концентрацій (5–21 мол. %).

<sup>6</sup> Знак гелікоїда визначено в роботі [11].

<sup>7</sup>  $\beta$  оцінювали для однієї концентрації (близько 12 мол. %) за рівнянням  $\beta = 1/(p_0C)$ .

У таблиці 4.1 також наведені дані щодо закручуючої здатності ХК **FOTDA-n** у низькоплавкій ( $T_{\text{топ}} < 16$  °C) фенілпіримідиновій матриці **76** (рис. 4.1, стор. 89). Оскільки залежність  $1/p_0(C)$  для **FOTDA-n** є істотно лінійною, оцінку значень  $\beta$  в цьому випадку проводили для однієї концентрації кожного ХК (близько 12 мол. %). З цих даних видно, що значення  $\beta$  **FOTDA-n** у РК матриці **76** також зростає з подовженням термінальних алкільних замісників молекул ХК, хоча  $|\beta|$  значно нижчи, ніж у біфенілпіримідиновій матриці **75**. Можливо, існує

деякий потенціал подальшого зростання ЗЗ **FOTDA-n** у РК матриці **76** при  $n > 8$ , але абсолютні значення  $\beta$  в цих умовах, так чи інакше, є значно нижчими і не відповідають сучасним вимогам (див. підрозділ 1.3.2).

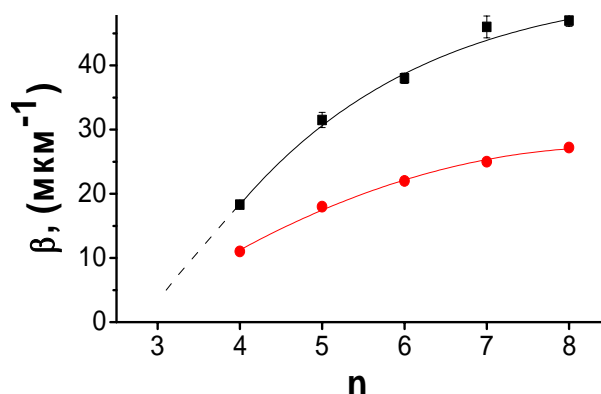


Рисунок 4.15 Залежність закручуючої здатності ( $\beta$ ) від довжини термінальних алкільних ланцюгів у фрагменті гомологічного ряду **FOTDA-n** ( $n = 4-8$ ) в біфенілпіримідиновій **75** (■) та фенілпіримідиновій **76** (●) РК матрицях

Оскільки композиції ХК **FOTDA-Ar** у РК матриці **75** мають вузький температурний інтервал існування  $SmC^*$  фази (див. підрозділ 4.1.3), надалі, для оцінювання значення ЗЗ цього ХК, використані дані, які відносяться до значення  $p_0$  (рис. 4.13 (e)), екстрапольованого до 25 °C (таблиця 4.1, п. 7). З порівняння ЗЗ **FOTDA-Ar** (таблиця 4.1, п. 7) з **FOTDA-n** (пп. 2-6) видно, що екстрапольована закручуюча здатність **FOTDA-Ar** з урахуванням похибки обчислення цього параметру ( $\pm 10\%$ ) практично дорівнює значенню ЗЗ для ХК **FOTDA-5** (таблиця 4.1, п. 3).

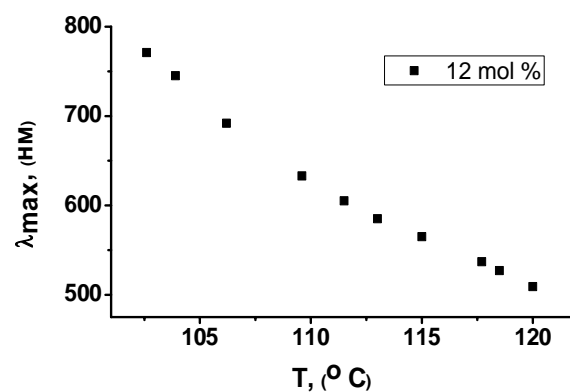


Рисунок 4.16 Температурна залежність  $\lambda_{max}$  для композицій **FOTDA-Ar** у високотемпературній  $N^*$  при концентрації 12 моль % у РК матриці **75**

На відміну від  $SmC^*$  фази, у високотемпературній індукованій  $N^*$  мезофазі (РК матриці **75** (рис. 4.16) було виявлено, що навіть при помірних концентраціях ХК **FOTDA-Ar**, селективне відбиття світла сягає вже всього видимого діапазону. Більше того, закручування в цьому випадку посилюється із зростанням температури, що свідчить про добру сумісність ХК з нематичною фазою матриці,

як це спостерігалось для інших нематиків [126]. Знайти селективне відбиття світла в  $N^*$  фазі сумішей з ХК **FOTDA-n** не вдалось навіть і в ІЧ діапазоні, до 3 мкм. Отже, обчислене значення  $33$  **FOTDA-Ar** у фазі  $N^*$  (таблиця 4.1, п. 7) щонайменше у 4 рази перевищує значення для **FOTDA-4-8** (таблиця 4.1, пп. 2–6).

#### 4.2.2 Закручуючі властивості *p*-терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів (**LACTAF-n**)

Вивчення фазових властивостей сумішей **LACTAF-n** РК матриці **75** виявило вагомий натяк на існування фері- та/або антиклінних фаз окрім звичайної  $SmC^*$  фази. У сенсі вивчення закручуючої здатності така інформація є вкрай важливою, оскільки значення кроку спіралі обчислене з довжини хвилі селективного відбиття світла відрізняються вдвічі (див. рівняння 1.5, стор. 36). До того ж, знаки спіралі в  $SmC^*$  та в  $SmC_A^*$  фазах протилежні (див. підрозділ 1.1.1.1).

Однозначне встановлення клініності похилих фаз можливо при вивченні сегнетоелектричних властивостей композитів. Таке дослідження було наразі зроблено тільки для сумішей з **LACTAF-6**, (див. підрозділ 5.1), де було встановлено, що при концентраціях ХК до 14 моль % включно, в області існування похилої фази при температурах вищих за кімнатну, є тільки звичайна  $SmC^*$  фаза. При 22 моль % при температурах до 65 °С є ознаки феріелектричної фази, а для 29 моль % в тому ж інтервалі температур існує  $SmC_A^*$  фаза.

Таке детальне вивчення сегнетоелектричних властивостей виходить за межі цієї роботи і буде зроблено окремо. Тому, в цьому розділі будуть наведені дані про температурну залежність саме  $\lambda_{max}$  селективного відбиття світла (рис. 4.17), як первісних експериментальних даних, замість розрахункових кроків спіралі. Кроки спіралі, які необхідні для обчислення  $33$  будуть взяті тільки для низьких концентрацій ХК (до  $\approx 10$  мол. %), де імовірність індукції антиклінного впорядкування іншими гомологами **LACTAF-n**, подібно до **LACTAF-6** низька.

З рис. 4.17 (а) видно, що при низьких концентраціях **SR-LACTAF-6** (<9 мол. %) температурна залежність  $\lambda_{max}$  є якісно подібною до інших індукованих  $SmC^*$ , зокрема для сполук ряду **FOTDA-n**: при підвищенні температури  $\lambda_{max}$

збільшується за гіперболічним законом. Проте при подальшому зростанні концентрації спостерігається вихід на плато в області низьких температур (див. криві при 10.1, 11.9, 12.3 мол. %) і, нарешті, при концентрації 13.4 мол. %, тобто поблизу вищезгаданого порогу текстурної стійкості композицій *SR-LACTAF-6* (див. нижче),  $\lambda_{\max}$  вже майже не залежить від температури.

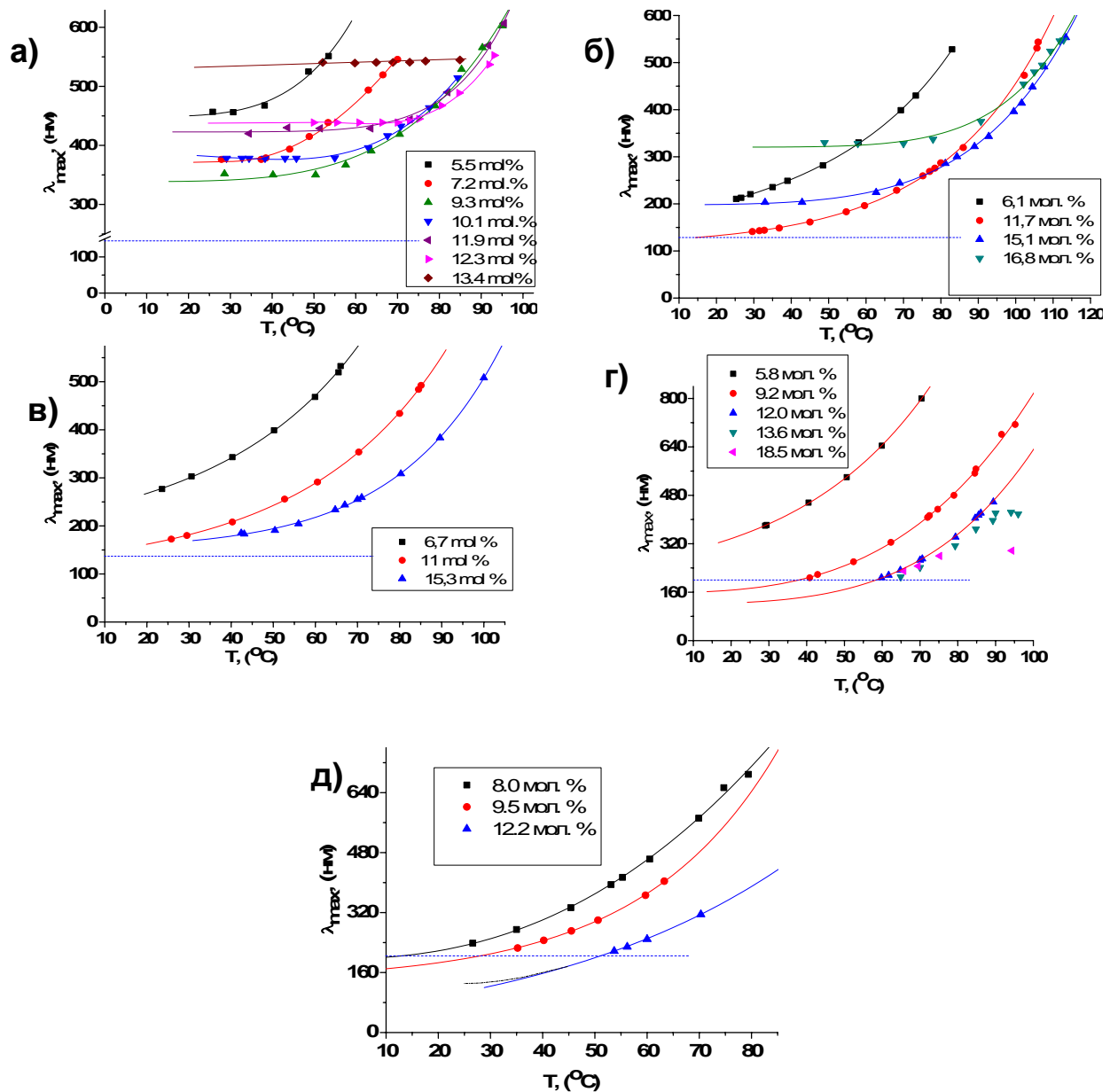


Рисунок 4.17 Температурні залежності кроку гелікоїда в SmC\* мезофазі для різних концентрацій ХК *SR-LACTAF-6* (а), *SR-LACTAF-7* (б), *SR-LACTAF-8* (в), *SR-LACTAF-9* (г), *SR-LACTAF-10* (д) у матриці 75. Горизонтальні пунктирні лінії відокремлюють область, де максимум селективного відбиття світла більше не спостерігається у видимому діапазоні

Подібним, хоча і менше вираженим, чином, а також з тенденцією до зростання концентрації, за якої відбувається вихід на плато, з подовженням

ланцюга термінальних алкільних замісників поводяться композиції *SR-LACTAF-7* (пор. криві при 11,7, 15,1, 16,8 мол. % на рис. 4.17 б) і *SR-LACTAF-8* (пор. криві при 11,0 і 15,3 мол. % на рис. 4.17 в)).

З рисунку 4.17, особливо у випадках *SR-LACTAF-6* (а) та *SR-LACTAF-7* (б), видно, що зі зростанням концентрації ХК довжина хвилі селективного відбиття світла спершу зменшується ( $\lambda_{\max} = 544$  нм при 9-10 мол.% на рис. 4.17 (а)), а вже при 11.9-12.3 мол. % збільшується до 675-700 нм. Аналогічну тенденцію можна спостерігати і для вищих гомологів *SR-LACTAF-n*, хоча вона й менш виразна.

Вимірювання власне селективного відбиття світла для СЕРК композицій, які містять ХК *LACTAF-n*, зіштовхнулось ще з однією проблемою: явищем *відтвореної текстурної нестійкості* їх зразків у гомеотропних межових умовах при певній температурі. Так, для суміші 13,7 мол. % *SR-LACTAF-6* у матриці **75** замість гомеотропно орієнтованої текстури SmC\* (рис. 4.18 (а)) при  $\approx 70$  °С починає зростати інша текстура (рис. 4.18 (б)), яка поступово заповнює всю площину комірки (рис. 4.18 (в)), і нижче 60 °С вимірювання  $\lambda_{\max}$  стає неможливим.

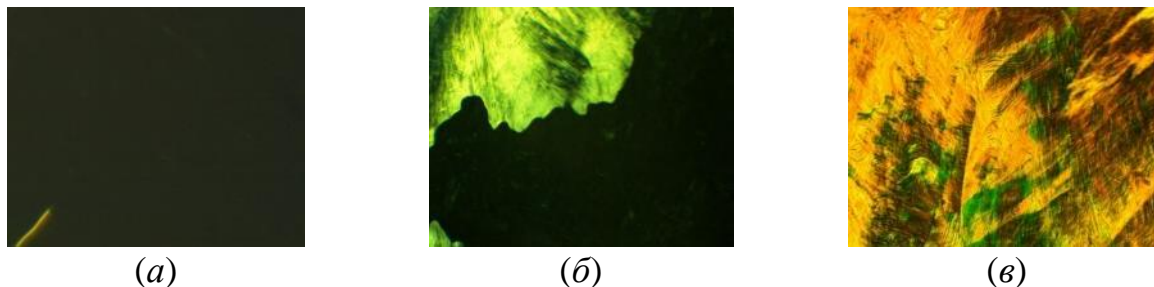


Рисунок 4.18 Текстурна нестійкість суміші 13,7 мол. % *SR-LACTAF-6* у матриці **75** у гомеотропних межових умовах: формування іншої текстури замість характерної *schlieren*-текстури SmC\*, придатної для вимірювання  $\lambda_{\max}$ ; мікрофотографії при охолодженні: 119,3 °С (а), 69,7 °С (б), 60,3 °С (с)

З подовженням ланцюга термінальних алкільних замісників в ряді *SR-LACTAF* критична концентрація ХК, вище якої композиції стають текстурно нестійкими, виявляє тенденцію до підвищення. Так, текстурна нестійкість спостерігається для ХК *SR-LACTAF-6* вже при 12,3 мол. % (рис. 4.17 (а)), *SR-LACTAF-7* – 16,8 мол. % (рис. 4.17 (б)), *SR-LACTAF-8* – 15,3 мол. % (рис. 4.17 (в)). Для вищих гомологів, *SR-LACTAF-9*, та **-10**, текстурної нестійкості зразків не виявлено в усьому діапазоні концентрацій, де може бути

виміряна  $\lambda_{\max}$  ( $>200$  нм). Таким чином, можна вважати, що для вищих гомологів ряду **SR-LACTAF** текстурна нестійкість зразків не чинить визначального впливу на можливість оцінки практично важливих властивостей.

Композиції діастереомерного **SS-LACTAF-6** за усіх концентрацій у матриці **75**, як і у випадку **SR-LACTAF-5**, є текстурно нестійкими у гомеотропних умовах при температурах, нижчих за  $50$  °С, тому виміряти для них  $\lambda_{\max}$  також не вдається. Тільки для суміші 12 мол. % **SS-LACTAF-6** у матриці **75** текстурно стійкий зразок вдалося отримати при температурах вище  $70$  °С, однак в цьому випадку селективне відбиття світла знаходиться ще в ІЧ діапазоні.

Причини текстурної нестійкості зразків, яка обмежує (**SR-LACTAF-6**, **7**) або унеможлиблює (**SR-LACTAF-5**, **SS-LACTAF-6**) оцінку закручуючих властивостей ХК **LACTAF** через вимірювання  $\lambda_{\max}$  у гомеотропних межових умовах, наразі не ясні. Однією можливою причиною є особливий характер взаємодії з поверхнею комірок СЕРК, індукованого цими ХК. Серед інших можливих причин слід зазначити індукування низькотемпературних антиклінних (фері- та/або антисегнетоелектричних (див. підрозділ 1.1), мезофаз, для яких, в свою чергу характерні текстури, які утворюють ці ХК (рис. 4.12). Також схожа зміна текстури у гомеотропних межових умовах спостерігається для власних мезогенів [127]. Окрім цього, вказана поведінка може бути якимось чином пов'язана з аномаліями закручуючих властивостей сполук **LACTAF**, які обговорюються у подальшому викладенні. Так чи інакше, це явище потребує окремого дослідження.

Для найбільш ретельно вивченої сумішей, які містять ХК **SR-LACTAF-6**, де є дані сегнетоелектричних досліджень, що свідчать про наявність саме SmC\* фази, використання рівняння 1.2 для перерахунку  $\lambda_{\max}$  в крок спіралі в області концентрацій ХК до 13.4 мол. % є досить обґрунтованим. Отже, на рис. 4.19 для цих сумішей наведені дані про концентраційні залежності зворотнього кроку спіралі та самої закручуючої здатності, яка обчислена для кожної окремої концентрації як  $33 = 1/p_{0c}$ .

Таким чином, в даному випадку ступінь закручування, (зворотній крок,  $1/p_0$ ), проходить через максимум, після чого починає зменшуватися, що принципово відрізняє ХК **SR-LACTAF-6** від подібної сполуки **FOTDA-6**, молекули якої не містять лактатних фрагментів. Такій залежності відповідає лінійне зменшення закручуючої здатності з концентрацією (рис. 4.19), причому, починаючи вже з досить малих концентрацій (5-6 мол. %), тоді як у випадку сполук **FOTDA**, закручуюча здатність у лінійній області концентраційної залежності є постійною або приблизно постійною величиною (з урахуванням похибки визначення  $\pm 10\%$ ).

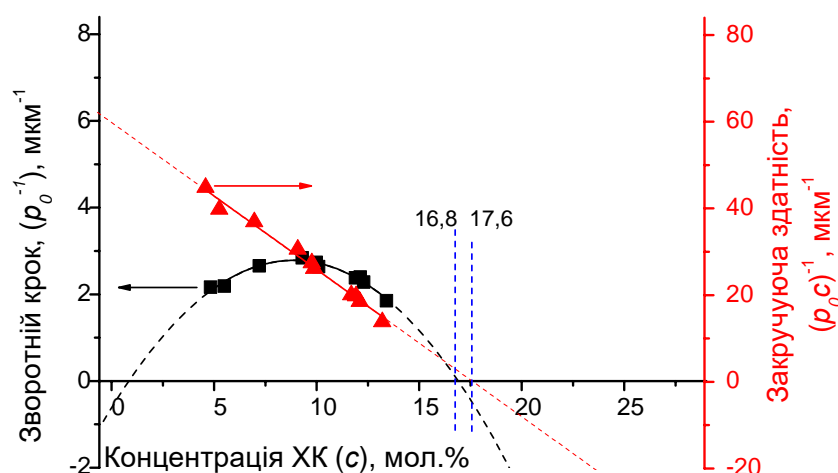
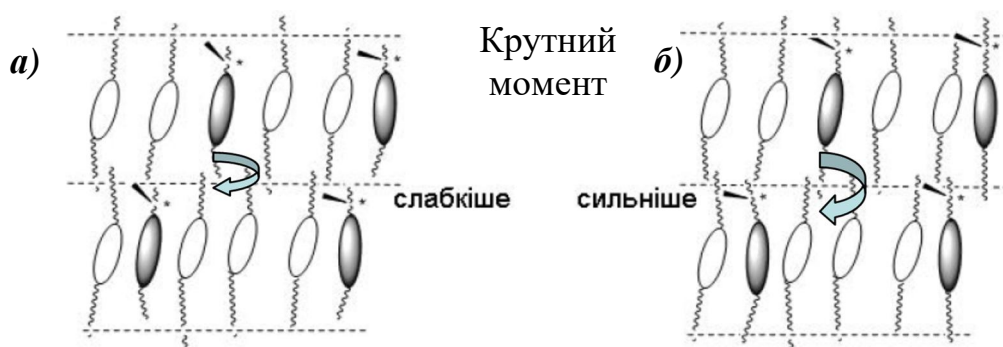


Рисунок 4.19 Концентраційні залежності (а,  $\bullet$ ) зворотнього кроку ( $p_0^{-1}$ ) і (б,  $\blacktriangleright$ ) ступеня закручування, нормованого на концентрацію ( $1/p_0 c$ ) для СЕРК композицій хірального компонента **SR-LACTAF-6** у РК матриці **75**

Для аналізу максимального закручування похилих смектичних фаз іншими гомологами **SR-LACTAF** бракує даних щодо типу цих фаз. Отже, надалі, для сполук цього ряду ми маємо право розглядати лише «технічну» характеристику – наявність паразитної дифракції світла через селективне відбиття світла на надмолекулярному гелікоїдальному впорядкуванні. З рис 4.17 видно, що тільки ХК **SR-LACTAF-9** та **-10** забезпечують повний зсув дифракції світла в УФ діапазон у широкому температурному інтервалі, від кімнатних і навіть вище за  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Причому, вражає, що цей ефект спостерігається вже при концентраціях ХК  $\approx 12$  мол.%! Для порівняння, найкраща зі сполук ряду **FOTDA-n**, де  $n = 7$ , спроможна на такий же ефект тільки за вмістом в композиті 22 мол.% (рис. 4.13, стор. 103), тобто при майже вдвічі більшій концентрації, ніж **SR-LACTAF-9** та **-10**.

### 4.2.3 Аналіз закручування в похилих смектичних фазах

Незважаючи на те, що детальний механізм утворення надмолекулярного гелікоїда в похилій смектичній мезофазі наразі не визначений, те, що гелікоїд складається з послідовних смектичних шарів, закручених на деякий фіксований кут, а також те, що вказане закручування, так чи інакше, виникає головним чином через міжмолекулярні взаємодії у міжшаровому просторі, дозволяють припустити, що перенесення крутного моменту від одного смектичного шару до іншого може відбуватись двома шляхами: через міжшарову взаємодію термінальних алкільних ланцюгів хіральних молекул, що передбачається якісною моделлю [85, 86, 128] (рис. 4.20), або через диполь-квадрольну взаємодію [87].



Рисуюнок 4.20 Схематичне зображення відмінностей переносу крутного моменту ХК молекули яких містять відносно короткі (а) та довгі (б) термінальні ланцюги

Так чи інакше, можна припустити, що у випадку ХК з короткими термінальними замісниками взаємодії «жорстких кістяків» молекул хіральних компонентів та ахіральної матриці є переважними перед взаємодіями термінальних алкільних ланцюгів, що приводить до переважного перебування сторонніх молекул ХК усередині смектичного шару. Таке розташування не сприяє взаємодіям у міжшаровому просторі, що проявляється у відносно низькій закручуючій здатності у SmC\* хіральних компонентів з короткими термінальними замісниками. Подовження ланцюга термінальних замісників приводить до посилення взаємодій у міжшаровому просторі і, відповідно, до посилення закручуючої дії, що саме і спостерігається у ряді **FOTDA-n** (таблиця 4.1, стор. 4.1).

Зниження закручуючої здатності **FOTDA-n** при переході від біфенілпіримідинової (75) до фенілпіримідинової (76) РК матриці може бути



наслідком несумісності довжин молекул **FOTDA-n** і фенілпіримідинів **76**, коли негативні, розвпорядковуючі ефекти від проникнення молекул ХК у суміжні смектичні шари переважають позитивні, закручуючі ефекти, за механізмом, подібним до можливого механізму впливу довжин термінальних замісників в рядах **FOTDA-n** і **SR-LACTAF** на фазові властивості композицій (порів. рис. 4.4, та 4.11).

*Порівняння закручуючої здатності **FOTDA-n** і **FOTDA-Ar**.* З таблиці 4.1, (стор. 105) видно, що  $33$  у  $SmC^*$  мезофазі **FOTDA-Ar** близька до п'ятого гомологу, **FOTDA-5**, який формально має таку ж саму кількість атомів вуглецю у термінальних замісниках (рис. 4.21).

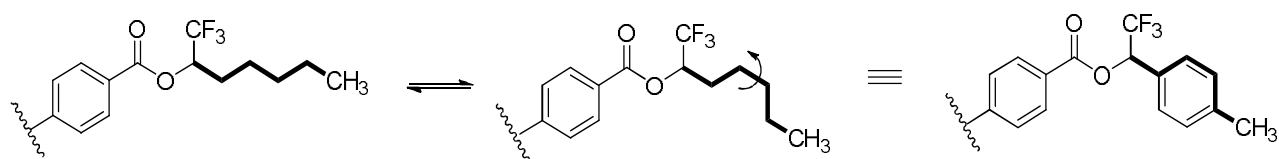


Рисунок 4.21 Формальне число атомів у термінальних замісниках молекул ХК **FOTDA-5** та **FOTDA-Ar**

Можна припустити, що часткова заміна аліфатичних атомів карбону в термінальному ланцюзі на більш поляризоване бензольне кільце у випадку  $SmC^*$ , на відміну від  $N^*$ , не відіграє значної ролі у підвищенні  $33$ , і значення має лише формальна довжина (кількість атомів карбону), яку арильні замісники додають до термінальних ланцюгів. Але такий підхід є суто формальним, оскільки бензольний цикл ніяк не можна зрівняти з аліфатичними радикалами за їх ролями у молекулах РК матеріалів.

Сполуки типу **FOTDA-Ar**, строго кажучи, не співставні з рядом **FOTDA-n**, адже термінальне бензольне кільце слід відносити до складу «жорсткого кістяку», а не до замісників (рис. 4.22). Наслідком цього є те, що молекули **FOTDA-Ar** мають довший кістяк і, фактично містять лише метильні термінальні замісники. Враховуючи зазначену вище сильну залежність  $33$  від довжини термінальних алкілів, можна вважати, що спостережена  $33$  є тільки «початком» і підвищення  $\beta$  цілком можливо для вищих гомологів цього ряду.

На відміну від  $SmC^*$ , рушійна сила закручування в  $N^*$  фазах головним чином пов'язана із взаємодіями саме між поляризованими «жорсткими кістяками»

молекул ХК і матриці. Наслідками цього є, по-перше, значний вплив характеру замісників біля хірального центру хіральних молекул на закручуючу здатність, і по-друге, незначний вплив на ЗЗ довжини термінальних алкільних замісників. Дані про відмінності ЗЗ **FOTDA-Ar** і **FOTDA-n** у  $N^*$  фазі (таблиця 4.1, стор. 105) добре узгоджуються з цими уявленнями: підвищення *ступеня хіральності* при переході від **FOTDA-n** до **FOTDA-Ar** дійсно приводить до кратного зростання  $\beta$  у  $N^*$ , проте ці закономірності не є чинними у випадку  $SmC^*$  через інший механізм утворення надмолекулярного гелікоїда (див. вище).

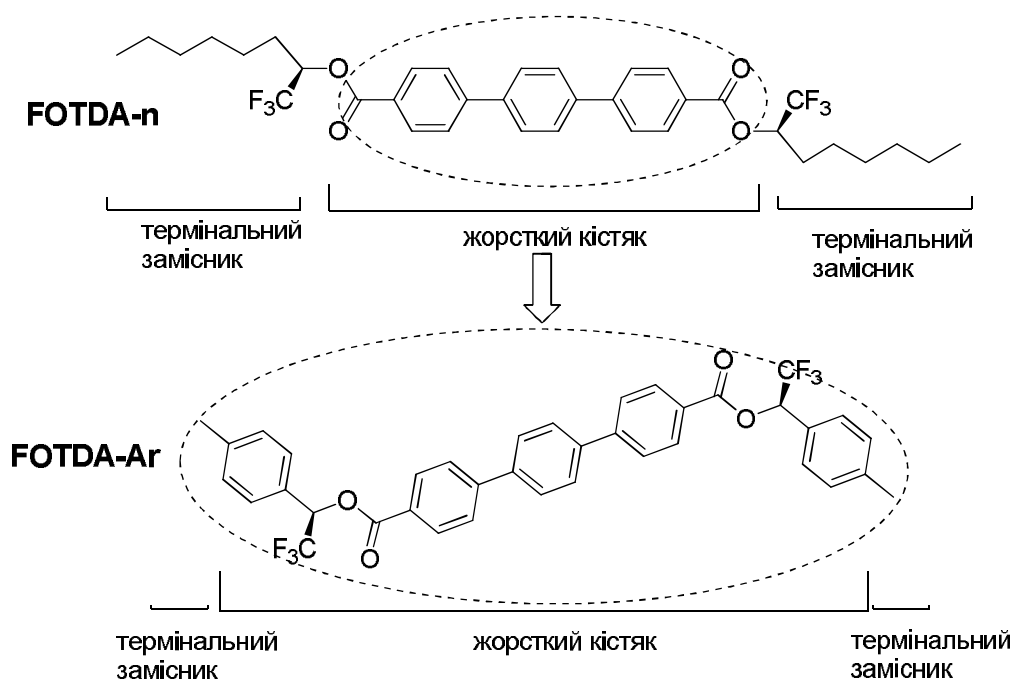


Рисунок 4.22 Молекулярна структура ХК **FOTDA-n** та **FOTDA-Ar**. Заміна алкільного термінального замісника на арильний при переході від сполук **FOTDA-n** до ХК **ToIF** приводить до фактичного скорочення термінальних замісників та уздовження «жорсткого кістяку» молекул ХК

Таким чином, завдяки детальному дослідженню ЗЗ описаного в літературі хірального компонента **26e** (див. таблицю 1.2 п. 1 на стор. 53), проведеному при ідентичних умовах, з його фторованим аналогом **FOTDA-6** можна стверджувати, що, дійсно, заміна метильної групи при хіральному центрі термінальних замісників молекул ХК **26e** на трифторометильну (**FOTDA-6**) приводить до збільшення закручуючої здатності. При подовженні ланцюга термінальних алкільних замісників у фрагменті гомологічного ряду **FOTDA-4–8**, їх закручуюча здатність в РК матрицях **75** та **76** плавно зростає з виходом на

насичення для ХК **FOTDA-7**. Тобто, враховуючи власні фазові властивості, фазові властивості композицій та закручуючу здатність, найбільш оптимальний набір параметрів проявляє саме ХК **FOTDA-7**.

Збільшення ступеня хіральності за рахунок заміщення термінального алкільного фрагмента біля хірального центра більш поляризовним арильним замісником, при переході від **FOTDA-n** до **FOTDA-Ar**, очікувано збільшує ЗЗ тільки у N фазах. А у похилих смектичних мезофазах цей ефект суттєво слабший, і не має однозначного пояснення через брак сполук співставної будови. Остаточного це питання можна було б з'ясувати при вивченні гомологічного ряду **FOTDA-Ar**. Не виключено, що збільшення довжини термінальних замісників в ряду **FOTDA-Ar**, можливо, має потенціал підвищення ЗЗ, однак низька синтетична доступність таких сполук в енантимерно чистому вигляді (див. підрозділ 3.1.3) поряд з вже виявленими несприятливими фазовими властивостями (див. підрозділ 4.1.3) суттєво знижують мотивацію щодо їх подальшого вивчення.

Співставлення закручуючої здатності сполук ряду **SR-LACTAF-6-10**, досить утруднено через її нелінійну залежність від концентрації ХК. Тим не менш, можна впевнено стверджувати, що, принаймі для вищих гомологів (9-го та 10-го) вона не поступається, а то й більше, ніж в ряду **FOTDA-n**.

В такому разі, також і чинні загальні тенденції щодо передачі крутного моменту обома способами: через проникнення хірального термінального фрагмента в сусідній шар та через диполь-квадрупольну взаємодію (див. рис.4.20 та його обговорення на стор. 112). З молекулярної структури **SR-LACTAF-n** видно, що хіральний трифторалканольний залишок навіть більш віддалений від «жорсткого кістяка» терфенілу завдяки лактатному лінкеру, ніж у сполуках **FOTDA-n**. Отже, і його проникнення у сусідній смектичний шар може бути більш суттєвим і дипольна трифторметильна група ближче розташована. Для діастереомерних сполук **SS-LACTAF-n**, з'ясуванню їх потенціалу щодо закручування завадила текстурна нестабільність яка зовсім унеможливила визначення селективного відбиття світла.

Найбільш ймовірно, причиною нелінійного характеру залежності ступеня закручування від концентрації, який у явному вигляді спостерігається у випадках ХК *SR-LACTAF-6-8*, є індукування ними, окрім  $SmC^*$ , низькотемпературної антиклінної (антисегнетоелектричної або феріелектричної) мезофази, на що вказують як результати текстурних досліджень (рис. 4.12, стор. 101), так і, однозначно, дані електрооптичних вимірювань (див. підрозділ 5.2). Для випадків власних мезогенів відомо [73, 129], що фазовий перехід з  $SmC^*$  до  $SmC_A^*$  супроводжується стрибкоподібним зростанням кроку гелікоїда приблизно у два рази через різницю між симетріями вказаних мезофаз (див. підрозділ 1.1). До того ж, знак закручування в  $SmC^*$  та  $SmC_A^*$  вважаються протилежними. Отже, у випадку *SR-LACTAF-n* зі зростанням концентрації ХК одночасно посилюються два протилежних явища:

- зростання закручування через підвищення вмісту ХК
- розкручування гелікоїда через сприяння індукції антиклінної фази

На користь цього припущення також свідчить існування вищезгаданої текстурної нестікості зразків, а також вихід температурних залежностей кроку надмолекулярного гелікоїда на плато (див. вище обговорення щодо рис. 4.17, стор. 108), що, згідно з даними роботи [129] є ознакою існування фазового переходу у  $SmC_A^*$  в області низьких температур.

## Висновки до розділу 4

1. З точки зору практичного використання, найближчу до оптимальної сукупність фазових властивостей мають хіральні компоненти **FOTDA-n** завдяки їх низьким власним температурам топлення та здатності до індукції у смектичних матрицях  $SmC^*$  фази в широкому температурному інтервалі. Можливості застосування **FOTDA-n** з коротшими термінальними алкілами ( $n = 4-6$ ) обмежені концентраціями до  $\sim 25$  мол.% через подальшу схильність до утворення двофазних областей. Ще однією важливою особливістю сполук ряду **FOTDA-n** є здатність до утворення низькотопких СЕРК композитів з РК матрицею **75** у практично важливому діапазоні концентрацій.

2. Хіральні компоненти ряду **SR-LACTAF-n** та **SS-LACTAF-6**, трохи поступаються у схильності до зниження  $T_{\text{top}}$  композитів сполукам **FOTDA-n**, хоча й мають більш позитивний вплив на верхню температурну межу існування  $\text{SmC}^*$  фази. У сенсі практичного застосування вимагає також ретельного дослідження натяк на індукцію фері- ( $\text{SmC}^*_{\text{F1}}$ ) або антиклінних фаз ( $\text{SmC}^*_{\text{A}}$ ), який витікає з отриманих нами мікрофотографій текстур.

3. Хіральні компоненти **FOTDA-Ar**, згідно з даними вивчення фазових властивостей їх композицій, через появу високоплавких фаз (від 40 до 60 °C) та утворенню широкотемпературних двофазних областей вже при помірних концентраціях стають малоперспективним для практичного використання.

4. Характер закручуючої здатності симетричних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти залежить від термінальних замісників. Так, у випадку ХК ряду **FOTDA-n** закручуюча здатність майже лінійно зростає як з концентрацією, так і з подовженням ланцюга термінальних замісників. На відміну від індукованих холестеричних РК, збільшення ступеню хіральності за рахунок заміни алкільного замісника біля хіральних центрів симетричних дієстерів більш поляризовним арильним замісником при переході від **FOTDA-n** до **FOTDA-Ar** не чинить суттєвого впливу на закручуючу здатність у похилих смектичних мезофазах.

5. У випадку **SR-LACTAF-n** залежність  $33$  нелінійно зменшується з концентрацією ХК, хоча для  $n = 9, 10$  вона явно перевищує  $33$  для сполук типу **FOTDA-n**, майже вдвічі, схильність до індукції антиклінного впорядкування суттєво звужує використання хіральних сполук цього типу в смектичних РК.

6. Отже, серед вивчених хіральних компонентів, оптимальну сукупність закручуючих властивостей та впливу на мезофорфізм композиту проявляє хіральний дієстер *n*-терфенілдикарбонової кислоти і 1,1,1-трифтор-2-нонанолю (**FOTDA-7**). В матеріалах на основі цього ХК відсутнє паразитне дифракційне розсіювання вже при помірних концентраціях біля 22 мол.%.

Основні результати цього розділу представлені у публікаціях автора [92, 94, 115, 118, 124, 125]

## РОЗДІЛ 5 ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

### 5.1 Застосування хіральних дієстерів *n*-терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифтороалкан-2-олів у СЕРК матеріалах для реалізації ефекту DHF

Окрім закручуючих властивостей для хіральних компонентів СЕРК з перспективою застосування у ефектах типу DHF також має значення вплив структури і концентрації ХК на спонтанну поляризацію а також інші параметри СЕРК матеріалу, зокрема кут нахилу директора та обертальну в'язкість.

Попередню оцінку вказаних параметрів було спочатку проведено для помірних концентрацій ХК ряду **FOTDA** у РК матриці **75** (близько 12 мол. %), де концентраційні залежності параметрів близькі до лінійних, після чого ХК із найкращими сукупностями властивостей були досліджені у більш концентрованих СЕРК композиціях, безпосередньо призначених для практичного використання.

Індукування саме хіральної синклінної  $SmC^*$ , а не феріелектричної або антиклінної, мезофази було підтверджено вивченням діелектричного гістерезису для типових сумішей **FOTDA-n** у РК матриці **75**. У якості прикладу на рисунках 5.1, 5.2 наведено дані сегнетоелектричних досліджень **FOTDA-6** та **FOTDA-7**. В усіх випадках спостерігається гістерезис характерний саме для сегнетоелектричних рідкокристалічних матеріалів. В електрооптичному режимі V-образної форми на низьких частотах 33% суміш **FOTDA-7/75** виявляє «класичні» криві V-форми, які не мають будь-якого згину чи гістерезису, (рис. 5.3 (a)).

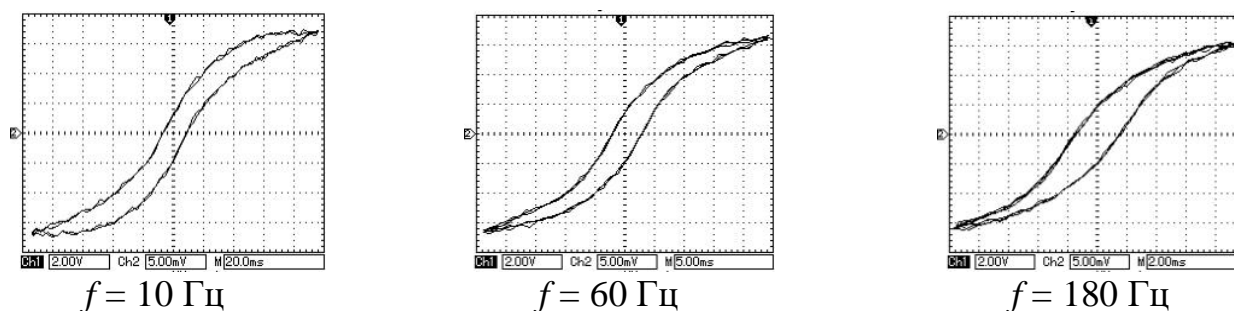


Рисунок 5.1 Петлі гістерезису  $P(V)$  композиції з 24 моль % ХК **FOTDA-6** у РК матриці **75**. Отриманий у електрооптичній комірниці товщиною 1.7 мкм при температурі 27 °С

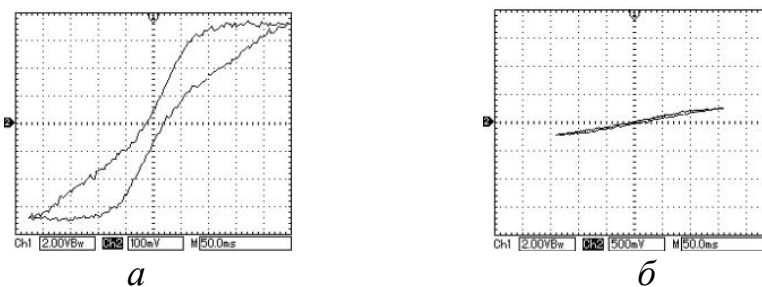


Рисунок 5.2 Петлі гістерезису  $P(V)$  композиції з 33 моль % ХК **FOTDA-7** у РК матриці **75**, отримані при  $f = 2$  Гц триангулярного імпульсу з амплітудою  $19 V_{pp}$  (а) та  $12V_{pp}$  (б) у електрооптичній комірниці товщиною 1.75 мкм, при температурі  $27^\circ\text{C}$

Електрооптичний відгук S-форми при частотах трикутних імпульсів 2 та 100 Гц показують лінійне збільшення коерцитивності з частотою (рис. 5.3 (б)), що також характерно для  $SmC^*$ .

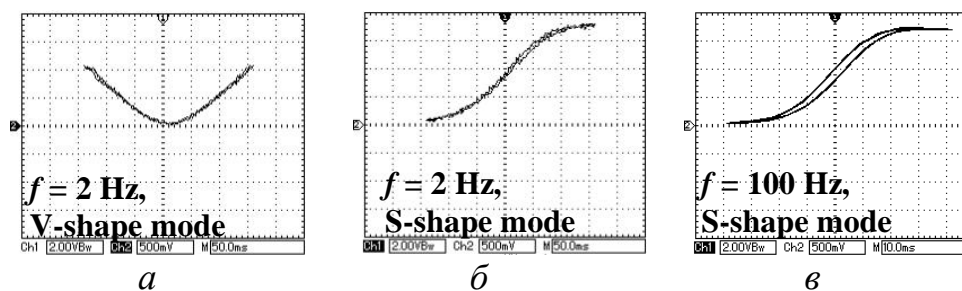


Рисунок 5.3 Залежність електрооптичного відгуку від напруги при V- (а) або S-подібних (б) режимах, композиції з 33моль % **FOTDA-7** у РК матриці **75**

На рис. 5.4 наведені температурні залежності спонтанної поляризації ( $P_s$ ) і кута нахилу молекул в смектичних шарах ( $\theta$ ) при охолодженні зразків хіральных компонентів **FOTDA-4–8** в РК матриці **75** у концентраціях приблизно 12 мол. %. Як видно з рис. 5.4, температурна залежність  $P_s$  та  $\theta$  для всіх хіральных компонентів ряду **FOTDA-n** має схожу поведінку, вона не є лінійною і проявляє тенденцією до насичення при температурах близько  $50^\circ\text{C}$  від фазового переходу ( $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ ) та більше. Окрім того, всі гомологи ряду **FOTDA-n** за невеликих концентрацій у РК матриці **75** індукують  $P_s$  і  $\theta$  із близькими значеннями майже у межах експериментальної похибки (рис. 5.5 (а, б)).

Натомість,  $\gamma_\phi$  в ряді **FOTDA-n** швидко зменшується при подовженні термінальних замісників (рис. 5.5 (в)), і, таким чином, композиція, яка містить найвищий гомолог цього ряду **R-FOTDA-8**, є майже втричі менш в'язкою, ніж у випадку **R-FOTDA-4**.

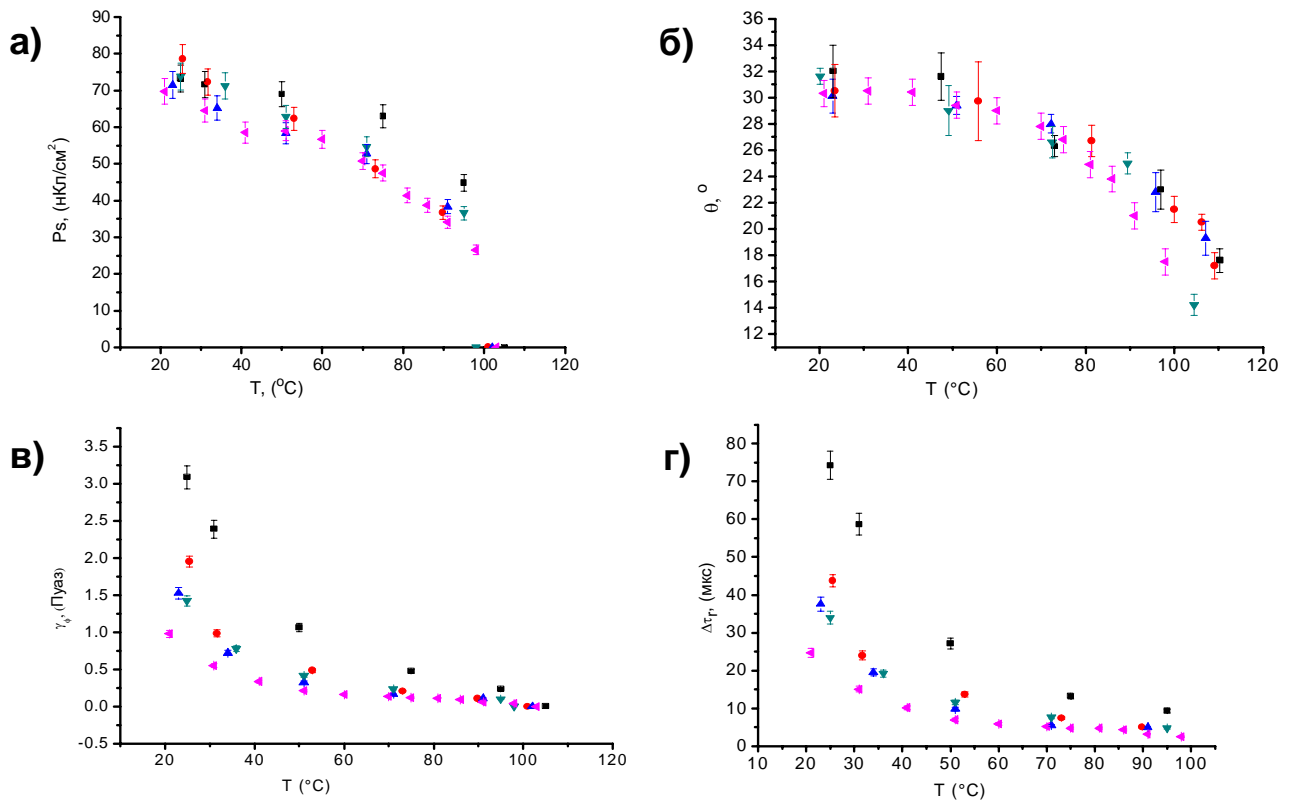


Рисунок 5.4 Температурні залежності (а)  $P_s$ , (б)  $\theta$ , (в)  $\gamma_\phi$  і (г)  $(\Delta\tau_r)$  в режимі охолодження зразків з приблизно 12 мол. % ХК FOTDA-4 (■), FOTDA-5 (●), FOTDA-6 (▲), FOTDA-7 (▼), FOTDA-8 (◄) в РК матриці 75

Таким чином, найбільш перспективними для подальшого дослідження є вищі гомологи ряду, **FOTDA-6–8**, які індукують у РК матриці **75** порівняні з іншими гомологами  $P_s$  і  $\theta$ , проте забезпечують меншу обертальну в'язкість, а також мають високу закручуючу здатність (див. таблиця 4.1, пп. 4–6, стор. 105).

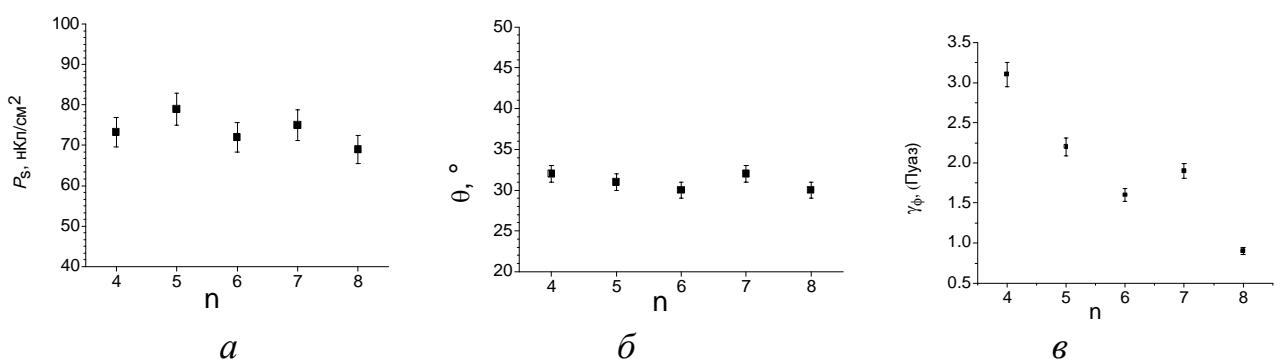


Рисунок 5.5 Залежності (а) спонтанної поляризації ( $P_s$ ), (б) кута нахилу молекул у смектичних шарах ( $\theta$ ) і (в) часу релаксації ( $\Delta\tau_r$ ) від довжини термінальних алкільних замісників для сполук ряду FOTDA- $n$  з концентрацією 12 мол. % у РК матриці 75 при 25 °C

На рис. 5.6 наведені температурні залежності  $P_s$  і  $\theta$ , які були отриманні при охолодженні композицій з 33 мол. % **FOTDA-7** та **FOTDA-8**. Завдяки схильності



матеріалів до переходження (див. рис. 4.4 та 4.7, стор. 96) значення наведених параметрів можна отримувати навіть нижче за температури плавлення зразків.

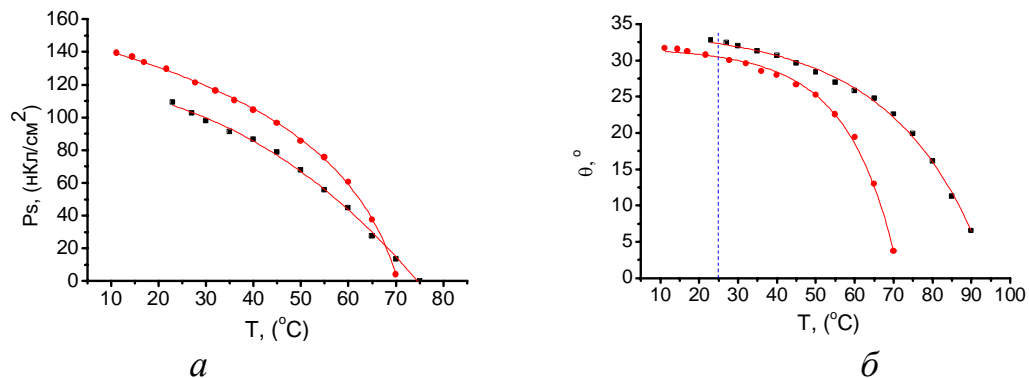


Рисунок 5.6 Температурні залежності (а) спонтанної поляризації ( $P_S$ ) та (б) кута нахилу молекул в смектичних шарах ( $\theta$ ) при охолодженні зразків з 33 мол. % ХК **FOTDA-7** (■) та **FOTDA-8** в РК матриці **75**

В таблиці 5.1 наведені порівняльні параметри СЕРК композицій при помірних і робочих концентраціях ХК **FOTDA-4–8** в РК матриці **75**.

Таблиця 5.1

**Порівняльні СЕРК параметри сполук ряду FOTDA-n у РК матриці 75<sup>1)</sup>**

№	Сполука	$C$ , мол. %	$P_S^{2)}$ , нКл/см <sup>2</sup>	$\gamma_\phi$ , Пуаз	$\theta$ , °	$p_0^{2)}$ , нм
1	<b>FOTDA-4</b>	12	76	3,1 <sup>4)</sup>	32	454
2	<b>FOTDA-5</b>	12	77	1,9 <sup>4)</sup>	30	262
3		12	71	1,3 <sup>4)</sup>	30	248
4	<b>FOTDA-6</b>	24	111	–	36	118
5		33	– <sup>3)</sup>	7,9 <sup>5)</sup>	37	85
6		12	79	1,4 <sup>4)</sup>	31	191
7	<b>FOTDA-7</b>	33	112	4,7 <sup>5)</sup>	34	65
8		12	69	0,8 <sup>4)</sup>	30	183
9	<b>FOTDA-8</b>	33	130	4,4 <sup>4)</sup> /4,8 <sup>5)</sup>	30	64

<sup>1)</sup> Всі результати наведені при 25 °С.

<sup>2)</sup> Екстрапольовано до значення  $ee$  100 %; в якості  $ee$  взяті значення для відповідних хіральних спиртів (див. таблицю, 3.2 стор. 74).

<sup>3)</sup>  $P_S$  не можна виміряти коректно через широку двофазну область.

<sup>4)</sup> Обчислено за емпіричним рівнянням для в'язкості сумішей з низькою концентрацією ХК:  $\gamma_\phi = \tau P_S E / 1,8$  [30].

<sup>5)</sup> Обчислено за рівнянням для часу релаксації в ефекті DHF [30]:  $\tau_r = \gamma_\phi p_0^2 / 2\pi K_\phi \sin^2\theta$ , де  $K_\phi = 2,4 \cdot 10^{-11}$  Н [130].

Обертальну в'язкість оцінювали через рівняння 1.6 (с. 40) шляхом вимірювання  $P_S$  та часів переполаризації в режимі ефекту SSFLC (див. підрозділ 1.2.1), тобто при повній розкрутці надмолекулярного гелікоїда (таблиця 5.1, пп.1-3, 6, 8, 9). Ос-

кільки у випадку сильно закручених композицій (наприклад із  $c = 33$  мол. %) необхідна прикладена напруга може спричиняти пробиття СЕРК комірки (вимірювання  $P_S$  та  $\tau$  проводять під напругою значно вищою за  $V_c$ , див. рис. 1.15, с. 45), для концентрованих сумішей  $\gamma_\phi$  обчислювали за рівнянням 1.7 (с. 41) для часу релаксації в ефекті DHF (таблиця 5.1 пп. 5, 7, 9). Як видно з таблиці 5.1 (п. 9), значення  $\gamma_\phi$ , обчислені за обома рівняннями, добре узгоджуються одне з одним.

За усіх концентрацій ХК ряду **FOTDA** оберտальна в'язкість СЕРК композицій швидко зменшується при подовженні ланцюга термінальних замісників (таблиця 5.1), і, таким чином, композиція, яка містить цільову сполуку **FOTDA-8** (п. 8), діє майже в три рази швидше, ніж у випадку **FOTDA-4** (п. 1), хоча для сполук **FOTDA-7** (п. 7) і **FOTDA-8** (п. 9) у великих концентраціях  $\gamma_\phi$  і  $\tau_{\text{off}}$ , як і у випадку 33 (таблиця 4.1, стор. 105), мають ознаки виходу на насичення (рис. 5.7).

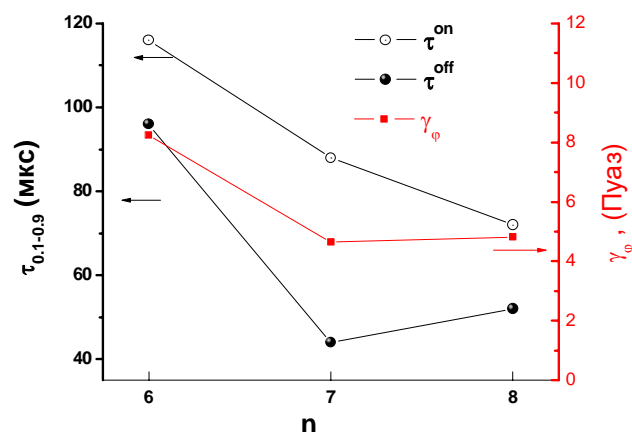


Рисунок 5.7 Залежності часів увімкнення ( $\tau_{\text{on}}$ ) та релаксації ( $\tau_{\text{off}}$ ) в ефекті DHF (ліва вісь) і обертальної в'язкості (права вісь) від довжини термінальних алкільних замісників сполук **FOTDA-6–8** з концентрацією 33 мол. % у РК матриці **75** при **25 °C**

Зниження в'язкості індукованих СЕРК із подовженням ланцюга термінальних замісників в молекулах ХК відомо [131, 132], хоча більш розповсюдженим є або зростання в'язкості для вищих гомологів [83, 133], або майже повна незалежність від довжини термінальних алкільних [134]. І хоча причини знайденого зв'язку наразі не з'ясовані, він є досить корисним, оскільки зменшення часу відгуку при подовженні термінальних замісників відбувається одночасно із зменшенням  $p_0$  і  $\gamma_\phi$ . В свою чергу, зниження в'язкості може бути пов'язане з тим, що параметри  $\theta$  і  $p_0$  за дуже щільних кроків спіралі не є незалежними один від одного.

Таким чином, за сукупністю базових властивостей ( $\beta$ ,  $P_s$ ,  $\theta$ ,  $\gamma_\phi$  і  $\tau_{\text{off}}$ ) найбільш придатними для подальшого дослідження є ХК **FOTDA-7** і **FOTDA-8**.

Важливою властивістю СЕРК матеріалів є оптична якість зразка, яка може характеризуватися щільністю дефектів поверхні електрооптичної комірки. Дослідження композиції СЕРК матеріалів на основі ХК ряду **FOTDA-n** із фіксованими межовими умовами та товщиною електрооптичної комірки виявило те, що однією з необхідних передумов низької щільності дефектів є щільний крок надмолекулярного гелікоїда. Так, на рис. 5.8 показано, як при зменшенні кроку  $p_0$  при переході від сполуки **FOTDA-4** до **FOTDA-7** помітно покращується оптична якість зразка.

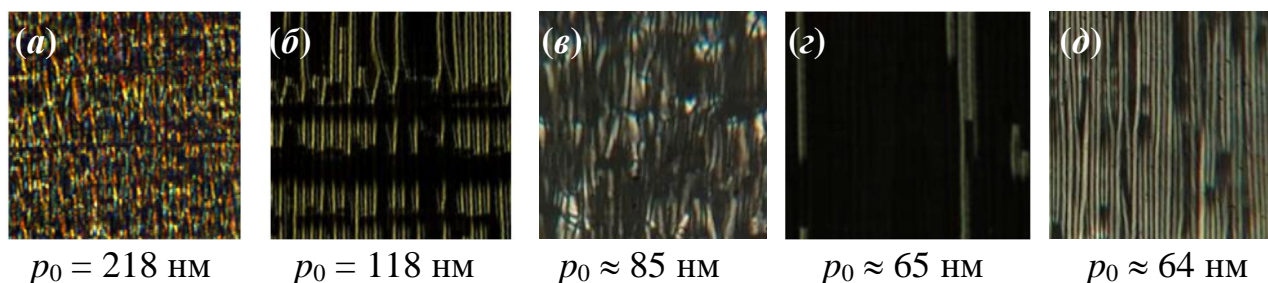


Рисунок 5.8 Мікрофотографії у поляризаційному мікроскопі текстур планарно орієнтованих шарів СЕРК (на основі РК матриці **75**) товщиною 1,7 мкм: (а) 25 мол. % **FOTDA-4**, (б) 24 мол. % **FOTDA-6**, (в) 33 мол. % **FOTDA-6**, (г) 33 мол. % **FOTDA-7**, (д) 33 мол. % **FOTDA-8**; розмір зображення  $80 \times 80$  мкм,  $25^\circ\text{C}$ , в якості орієнтуючих шарів використано натертий поліімід PMDA-ODA

В той же час збільшення концентрації ХК **FOTDA-6** з 24 мол. % до 33 мол. % окрім звуження кроку приводить до появи ділянок, на яких відсутній електрооптичний відгук (див. рис 5.8 при переході від (б) до (в)). Цей ефект разом з спостереженням широкої двофазної області для цієї суміші (див. обговорення до рис. 4.7) свідчить про досягнення межі сумісності **FOTDA-6** з РК матрицею **75** при концентрації цього ХК 33 мол.%. Звичайно, наявність субхвильового кроку є необхідною, але недостатньою передумовою для бездефектної текстури, властивості поверхні також вносять суттєвий вклад в упорядкування СЕРК матеріалу.

На рис. 5.9 наведено зміну світропропускання з часом при прикладеній напрузі композиції 33 мол. % **FOTDA-7** у ахіральній матриці **75** (а) та залежність часу відгуку цього матеріалу від прикладеної напруги (б).

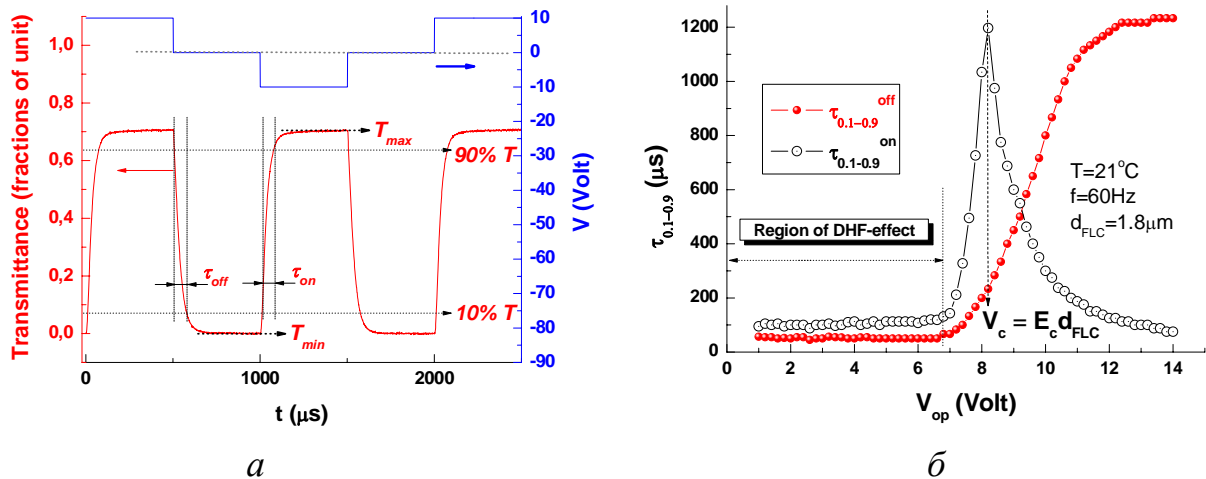


Рисунок 5.9 Модуляція монохроматичної інтенсивності світла, що проходить крізь DHF-комірку, заповнену сумішшю 33 моль% FOTDA-7 в ахіральній матриці **75**, між двома схрещеними поляроїдами (нижня крива), профіль напруги (верхня крива) (*a*); Залежність часу відгуку  $\tau_{0.1-0.9}^{on}$  та  $\tau_{0.1-0.9}^{off}$  від прикладеної напруги тієї ж самої суміші з ХК **FOTDA-7** (*б*)

Як видно з рис 5.9, окрім утворення бездефектної тестури, розроблений матеріал з ХК **FOTDA-7** проявляє дуже добре контрасне відношення (КВ) 1500:1 при напрузі змінного струму 1 кГц. ( $KB = T_{max}/T_{min}$ , рис. 5.9 (*a*)). Час релаксації  $\tau_{0.1-0.9}^{off}$  такої суміші складає близько 50 мкс (рис 5.9 (*б*)). Тобто, розроблені СЕРК матеріали на основі ХК **FOTDA-7** характеризуються значенням контрастного відношення порівняним з нематичними РК, що використовуються у промисловості, і в той же час, набагато швидшим часом електричного відгуку.

Як було вказано вище, (див. підрозділ 1.2.5) ефект DHF реалізується, коли прикладена напруга ( $V_{op}$ ) менша за критичну напругу розкручення гелікоїда СЕРК ( $V_c$ ). В цьому діапазоні час відгуку  $\tau_{0.1-0.9}^{on}$  та  $\tau_{0.1-0.9}^{off}$  не залежать від прикладеної напруги ( $V_{op}$ , рис 5.9 (*б*)).

Дисперсні властивості нових розроблених матеріалів, що містять ХК **FOTDA-n**, в найбільш загальному вигляді характеризуються безгістерезисним V-подібними перемиканням в електрооптичних комітках DHF, що проілюстровано на прикладі суміші 33 мол. % **FOTDA-7** у РК **75** (рис. 5.10).

Як видно з рис. 5.10, композиція проявляє V-подібне перемикання без будь-якого гістерезису в електрооптичному режимі в межах широкого діапазона частот від 500 Гц до 5 кГц, і тільки світловий потік зменшується з ростом частоти

через дисперсні явища. Природа зменшення пропускання з частотою виникає, коли часовий розрив між застосованими імпульсами (період нульового напруги, див. рис. 5.9 (a)) стає коротшим, ніж час релаксації – тобто, коли з певної частоти гелікоїд вже не встигає повністю досягти ані повної деформації, ані повернутися до первісного стану.

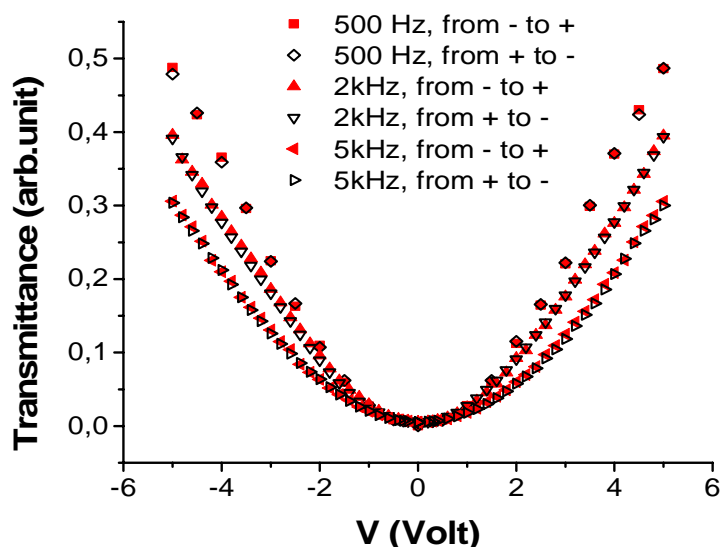


Рисунок 5.10 Залежність коефіцієнту світлопропускання від частоти та амплітуди прикладеної напруги при V-подібному перемиканні в DHF комірці, заповненій сумішшю 33 мол. % FOTDA-7 у ахіральній матриці 75 при 23 °C

Оскільки ХК FOTDA-7 і FOTDA-8 здатні забезпечити дуже щільний крок гелікоїда, відповідно до рівняння 1.7 (с. 41), час релаксації також зменшується. У свою чергу, це приводить до ослаблення впливу частотного ефекту. Варто відзначити, що SSFLC комірки проявляють V-подібне перемикання тільки при певній частоті  $f_i$ , яка, крім того фіксується в інтервали кількох сотень Гц.

Таким чином, розроблені нові матеріали, що містять ХК FOTDA-7 та -8, проявляють майже бездефектне впорядкування молекул в електрооптичних комірках (оптична якість DHF-комірок заповнених новими матеріалами співставна з комерційними комірками на основі нематичних РК), і при цьому електрооптичний відгук є майже на два порядки швидшим, ніж у N\* РК матеріалів, які використовуються у дисплейній промисловості. Менша частотна залежність оптичного пропускання в нових матеріалах робить їх перспективними до застосування як світлоклапанів, наприклад в системах оптичних комунікацій тощо.

## 5.2 Ефекти DHAFLC та безгістерезисного U-подібного перемикування у СЕРК, індукваному комбінацією сполук FOTDA і LACTAF

Антисегнетоелектричні РК (АСРК) вже досить довго вважаються матеріалами з високим потенціалом для використання в дисплейних технологіях та у фотоніці [30, 135–138]. Незважаючи навіть на залучення АСРК у виготовлення прототипів дисплеїв більш, ніж 25 років потому [139–141], комерційні продукти на їх основі ще далекі від впровадження [30]. Фундаментальні проблеми, які завадили розповсюдженню АСРК це – надто низька механічна шок-стабільність, яскраво виражена подвійна W-подібна петля гістерезису та «проблема чорного» – простіше кажучи, незадовільна якість впорядкування АСРК у комірці [30, 142].

Варто зазначити, що усі відомі АСРК пристрої розроблялись під використання SSFLC режиму, де основна вимога – досить великий крок гелікоїда, зазвичай між декількох мікрон і вище [30, 135, 137, 138]. При цьому, в більшості АСРК матеріалів  $p_0$  природньо має значення біля 1  $\mu\text{m}$  [137] і треба було докладати чималих зусиль аби розкрутити крок спіралі щоб узгодити його з товщиною комірки в SSFLC моді. З другого боку, ці природні значення АСРК кроку занадто великі до застосуванні у DHFLC [5] і жодних спроб дослідити потенціал і, взагалі, придатність щодо використання ультра-коротко-крокових АСРК зроблено не було.

Успішна розробка нових ХК з високою закручуючою здатністю у смектичних РК (**FOTDA-n** та **LACTAF-n**), та схильність деяких з них до індуквання антиклінного впорядкування (**LACTAF-n**) спонукала нас дослідити саме ці компоненти як основу DHAFLC матеріалів.

Виходячи з припущення про те, що висока спонтанна поляризація у комбінації з високою закручуючою здатністю є додатковим фактором, який сприяє виникненню антиклінного впорядкування через зведення до мінімуму надлишку електростатичної енергії, було припущено, що подальше підвищення  $P_s$  у системах, які містять сполуки типів **FOTDA-n** і **LACTAF-n**, може привести до виникнення антиклінного впорядкування. До того ж, сполуки

типу **LACTAF-n** самі споможні індукувати антиклінну фазу при концентраціях порядку 25 моль % і вище.

Через природну концентраційну межу сумісності одного окремого немезогенного ХК із смектичною матрицею, вмісту хіральных компонентів, необхідного для досягнення антиклінного впорядкування, можна досягти шляхом використання комбінацій декількох хіральных компонентів із співпадаючими знаками спонтанної поляризації і закручуючої здатності. Пілотні дослідження поведінки сполук **S-FOTDA-6** і **SR-LACTAF-6** та із сумішей наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

**Дані щодо величини спонтанної поляризації *S-FOTDA-6* і *SR-LACTAF-6* в матриці 75**

Приклад	Хіральный компонент (ХК)	Концентрація ХК, мол.%	$P_s$ , нКл/см <sup>2</sup>
1	<b>SR-LACTAF-6</b>	24	111
2	<b>SR-LACTAF-6</b>	15.0	200
3	Суміш <b>S-FOTDA-6</b> <b>SR-LACTAF-6</b>	20.5 15.4	389
4	Суміш <b>S-FOTDA-6</b> <b>SS-LACTAF-6</b>	21.0 15.6	70

З таблиці 5.2 видно, що значення спонтанної поляризації для **S-FOTDA-6** і **SR-LACTAF-6** фактично сумуються, хоча й з певним позитивним відхиленням від аддитивності, коли для аналогічної суміші **S-FOTDA-6** з **SS**-діастереомером **LACTAF-6** отримані значення  $P_s$  нижчі, ніж при використанні одного тільки ХК **S-FOTDA-6**. Отже, у дослідженому нами діапазоні концентрацій ХК, знаки індукованої спонтанної поляризації **S-FOTDA-6** і **SR-LACTAF-6** співпадають.

Отже, для подальшого вивчення впливу ХК на можливу індукцію антиклінного впорядкування ми обрали бінарну суміш **S-FOTDA-6** і

*SR-LACTAF-6* у молярному відношенні 4:3 (приклад 3, табл. 5.2), яка також є добре розчинна у РК матриці **75** без будь-якого значного впливу на мезофазу до концентрації 36 мол. %. Фазову діаграму цієї композиції наведено на рисунку 5.11.

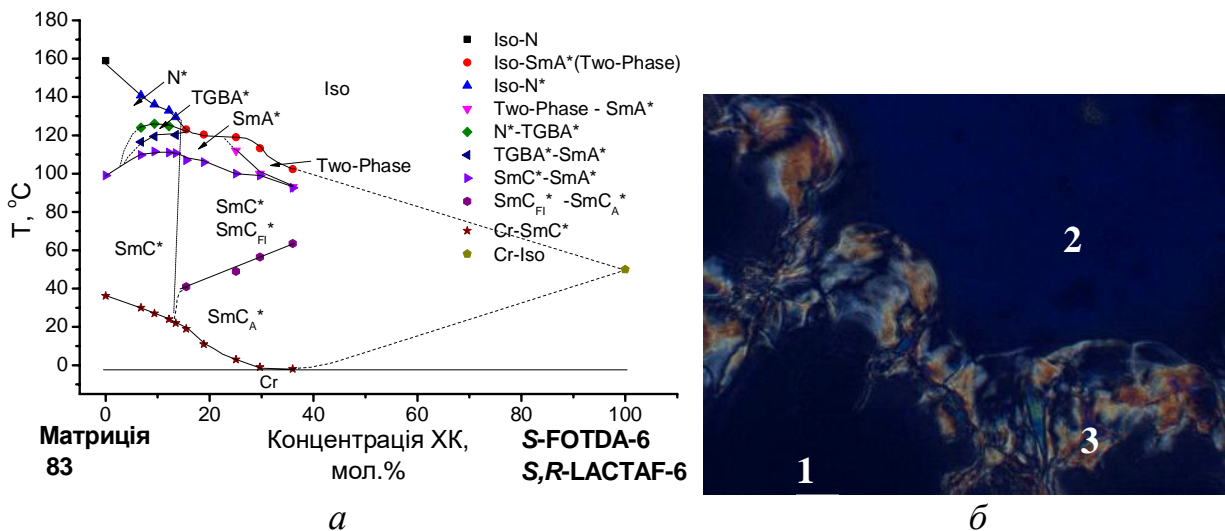


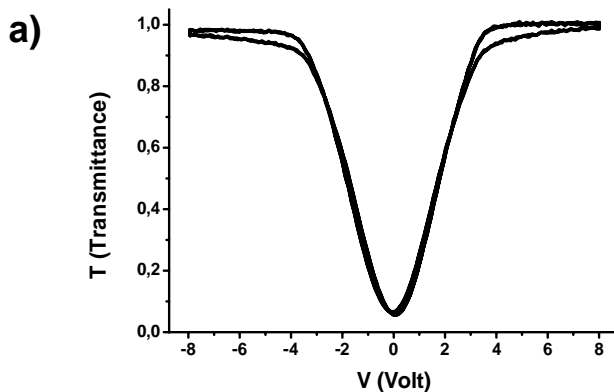
Рисунок 5.11 Фазова діаграма розчинів ХК *S-FOTDA-6/SR-LACTAF-6* (3:4) у матриці **75**; температура фазового переходу  $SmC_{FI}^* - SmC_A^*$  точно визначити не вдалось (а). Зміна між високо- (1) та низькотемпературними (2) ділянками через проміжну *schlieren*-текстуру (3) в гомеотропно-орієнтованому зразка 36 мол. % суміші *S-FOTDA-6/SR-LACTAF-6* (3:4) в матриці **75**. Мікрофотографія отримана ППМ при 64.2 °С, поляризатори злегка розхрещені, 87-88 град. (б)

В такій чотирьохкомпонентній композиції (*S-FOTDA-6/SR-LACTAF-6/75*), індукція антисегнетоелектричного впорядкування відбувається вже з концентрацій бінарного ХК *S-FOTDA-6/SR-LACTAF-6*  $\geq 15$  мол. %. Додатково до досліджень методом ППМ, індукція інших типів похилих хіральных фаз була доведена вивченням сегнетоелектричних властивостей на прикладі двох сумішей із загальним вмістом бінарного ХК 15.5 та 36 мол.% (див. рис. 5.12). Для композиції з 36 мол. % *S-FOTDA-6/SR-LACTAF-6* рівні насичення діелектричної петлі гістерезису відповідають значенню  $P_S$  приблизно 400 нКл/см<sup>2</sup>. Однак у випадку даної композиції, на відміну від типових петель гістерезису, не спостерігається будь-якого вираженого порогового значення.

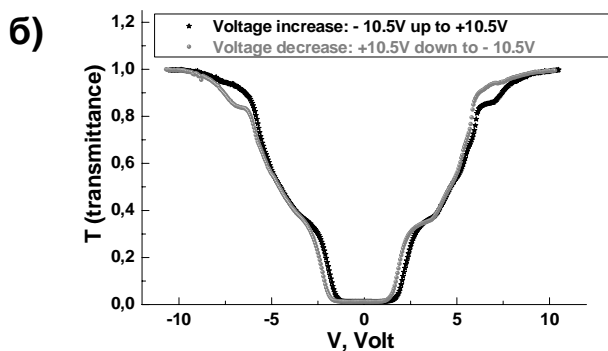
Слід зауважити, що сам по собі *SR-LACTAF-6* ні при концентрації, рівній його вмісту в бінарну суміш (7 мол.%), ні навіть при 15 мол. %, антисегнетоелектричного впорядкування не дає (див. підрозділ 4.1.4).



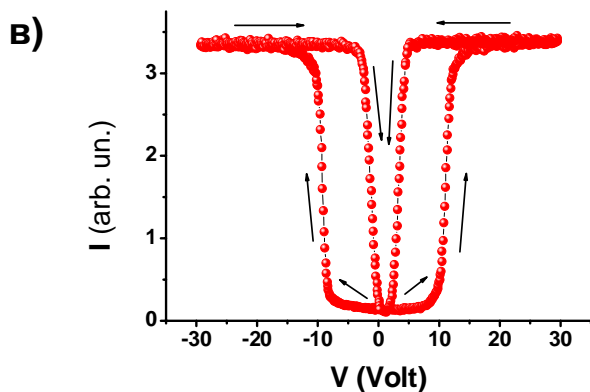
Поряд з визначенням типу РК фази, електрооптичні дослідження здатні «допомогти» оцінити величину ще одного важливого параметру – кроку гелікоїда. Згідно рівняння 1.7 (стор. 41), час релаксації  $\tau_r$  пропорційний  $\rho d^2$ .



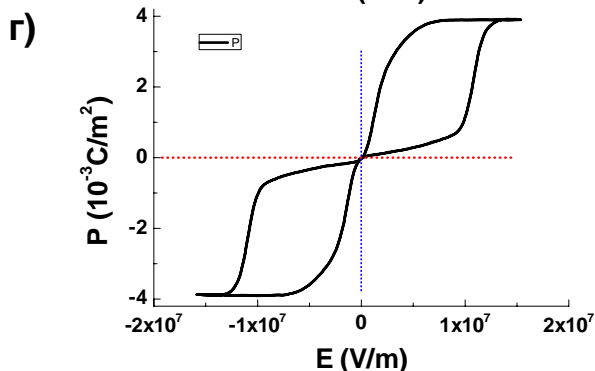
Електрооптичне дослідження зразка при  $T = 80^\circ\text{C}$ , частота поля  $f=1\text{Hz}$   
Гістерезис відсутній. Синклінна фаза,  $\text{SmC}^*$



Електрооптичне дослідження зразка при  $T = 77.3^\circ\text{C}$ , частота поля  $f=5\text{Hz}$   
Декілька «слабких» петель гістерезису завдяки руйнуванню феріелектричного впорядкування. Фаза,  $\text{SmCFI}^*$



Поява чітко вираженого електрооптичного гістерезису при  $T=60^\circ\text{C}$ .  
Антиклінна фаза,  $\text{SmCA}^*$



Діелектрична петля гістерезису при  $T=25^\circ\text{C}$ , частота  $f=1\text{Hz}$   
Антиклінна фаза,  $\text{SmCA}^*$

Рисунок 5.12 Вивчення оптичного (а-в) та діелектричного (г) гістерезису поляризації під прикладеною трикутною напругою для композиції 36 мол. % ХК *S-FOTDA-6/SR-LACTAF-6* у співвідношенні 3:4 у матриці **75**. Всі результати були отримані у електрооптичних комірках завтовшки 1.7  $\mu\text{m}$

Застосування прикладеного електричного поля  $E$  ступінчатої форми (див. рис. 5.13), за амплітудою, достатньо до впевненого розкруту гелікоїда, дозволяє виміряти окремо часи увімкнення ( $\tau_{on}$ ) та вимкнення ( $\tau_{off}$ ). В певному діапазоні частот (декілька сот Гц)  $\tau_{off} = \tau_r$ . Значення в'язкості та кута нахилу можуть бути визначені окремо. А модуль пружності  $K\varphi$  можна визначити при іншій концентрації ХК, де можливо вимірення кроку спіралі по Бреговському розсіюванні. При цьому ми припускаємо, що  $K\varphi$  для досить близьких концентрацій якщо і змінюється, то не критично.

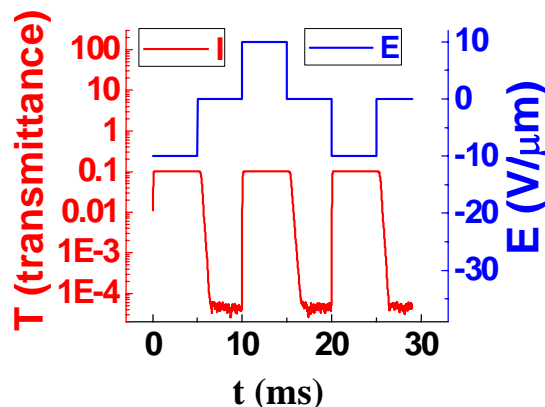


Рисунок 5.13 Залежності часів перемикання  $\tau_{on}$  і  $\tau_{off}$  електрооптичної характеристики композиції 36,0 мол. % **S-FOTDA-6/SR-LACTAF-6** у матриці **75** від прикладеного електричного поля при температурі  $T=30$  °С, куті  $\beta=0$ , довжині хвилі  $\lambda=632,8$  нм і частоти прикладеної напруги  $f=100$  Гц

Дані, необхідні для оцінювання кроку спіралі, наведені в таблиці 5.3

Таблиця 5.3

**Сегнетоелектричні характеристики, необхідні для оцінки  $\rho_0$  для композиції 36 мол.% S-FOTDA-6/SR-LACTAF-6 у матриці 75 при 40 °С.**

Загальна концентрація ХК, мол.%	В'язкість, $\gamma_\varphi$ , Pa·s	Час релаксації, $\tau_r$ , 150μs	Кут нахилу, $\theta$ , град.	Крок спіралі, $\rho_0$ , нм
15,5	~ 0,095	150	32	140
36	~ 0,2	20	35	?

З використанням формули 1.7 для 36 мол. %-ної суміші бінарного ХК ми одержуємо крок спіралі  $\approx 38$  нм при 40 °С.

На рис. 5.14 представлені дані про температурні залежності основних сегнетоелектричних властивостей для 36.0 мол. % **S-FOTDA-6/SR-LACTAF-6** у матриці **75**. Слід зазначити, що ця композиція також характеризується слабкою

температурною залежністю кута нахилу  $\theta$  при температурах, нижчих за  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 5.14), що є сприятливим для дисплейних застосувань.

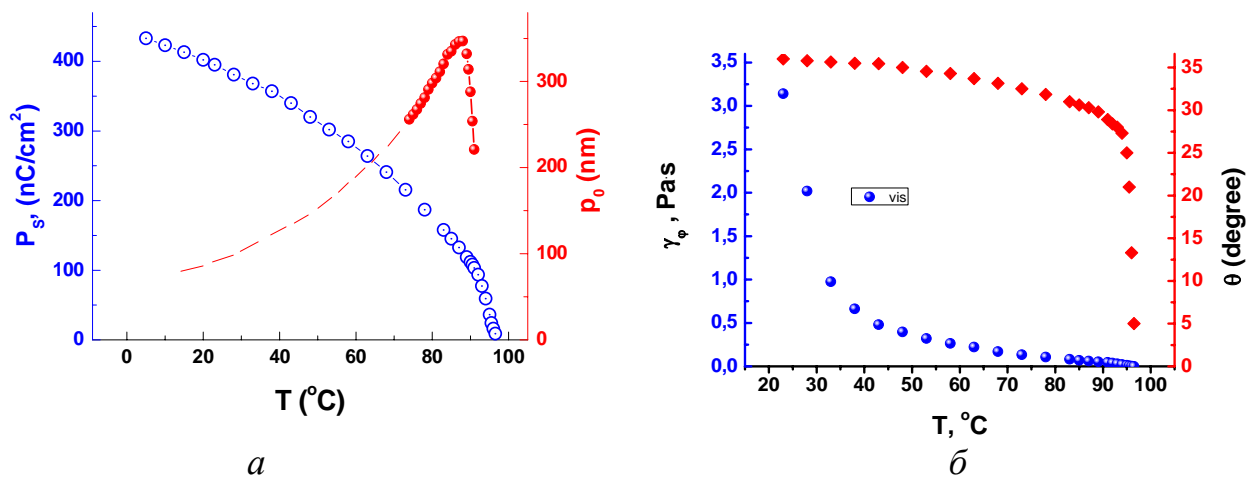


Рисунок 5.14 Температурні залежності  $P_s$  (а), кута нахилу та обертальної в'язкості (б) для 36,0 мол. % *S-FOTDA-6/SR-LACTAF-6* у матриці **75**

При куті  $\beta=\Psi$  час електрооптичного відгука  $\tau_{0,1-0,9}$ , вимірений при прикладеній квадратній напрузі, і світлопроникність  $T_{LT}$  у режимі DHAFLC майже не залежать від температури в інтервалі  $20\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$ , при чому  $T_{LT} \approx 40\%$ , а  $\tau_{0,1-0,9}$  в цих умовах становить приблизно  $65\text{--}70\text{ }\mu\text{s}$  (рис. 5.15).

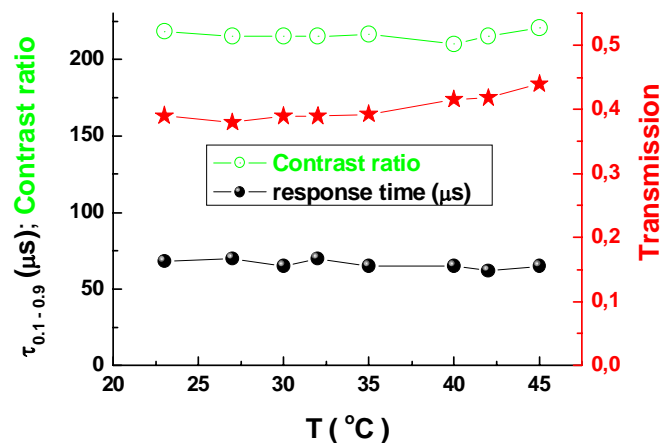


Рисунок 5.15 Температурні залежності в режимі DHAFLC часу електрооптичного відгуку  $\tau_{0,1-0,9}$  і світлопроникності  $T_{LT}$  (у порівнянні з світлопроникністю порожньої комірки між схерешеними поляроїдами) шару композиції 36,0 мол. % *S-FOTDA-6/SR-LACTAF-6* у матриці **75** товщиною 1,5 мкм поміщеного між схерешеними поляроїдами під кутом  $\beta=\Psi$ ,  $f=1\text{ кГц}$ ,  $\lambda=632,8\text{ нм}$

Контрастне відношення ( $KB=T_{LTmax}/T_{LTmin}$ ) у електрооптичному ефекті DHAFLC сягає 1000:1, однак світлопроникність  $T_{LT}$  обмежена значенням 40%. Що цілком зрозуміло, оскільки кут нахилу в цій суміші  $\theta = 35^\circ$  досить далеко не тільки

від оптимального кута в  $45^\circ$ , а й від компромісного значення в  $39\text{--}40^\circ$ , коли втрати в світлопропусканні ще прийнятно малі.

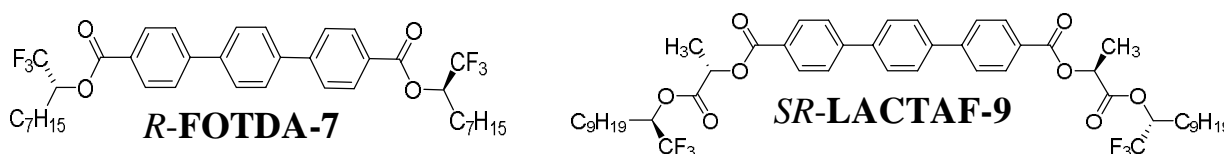
Таким чином, спільне використання ХК *S-FOTDA-6* і *SR-LACTAF-6*, жоден з яких окремо не є спроможним до індукції антисегнетоелектричної мезофази, за рахунок складання знаків їх  $P_S$  та  $33$  приводить до *синергійного ефекту*, який виражається у спільному індукуванні ними в широкому інтервалі температур АСЕРК фази.

### 5.3 Аналіз результатів і перспектив

В таблиці 5.4 наведені порівняльні дані щодо найбільш перспективних сполук рядів **FOTDA** і **LACTAF**: відповідно, ХК *R-FOTDA-7* та *SR-LACTAF-9*.

Таблиця 5.4

#### Порівняльні характеристики ХК *R-FOTDA-7* і *SR-LACTAF-9* у РК матриці **75**



№	ХК	$\beta$ , мкм <sup>-1</sup>	$P_S/C$ , нКл/(см <sup>2</sup> ·мол. %)	$\gamma_\phi$ , Пуаз	$\tau_{\text{off}}$ , мкс
1	<i>R-FOTDA-7</i>	46	6,2	1,4 <sup>1)</sup> –4,7 <sup>2)</sup>	43 <sup>2)</sup>
2	<i>SR-LACTAF-9</i>	>90	10,1	2,1	25

<sup>1)</sup>  $C = 12$  мол. %.

<sup>2)</sup>  $C = 33$  мол. %.

<sup>3)</sup> Вимірено при температурі  $35^\circ\text{C}$ .

<sup>4)</sup> Вимірено при температурі  $50^\circ\text{C}$ .

З таблиці 5.4 видно, що найбільшою мірою сучасним вимогам до хіральних компонентів СЕРК матеріалів за формальними ознаками ( $\beta$ ,  $P_S/C$ ; див. підрозділ 1.3.2) відповідає ХК *SR-LACTAF-9* (п. 2). Проте за ознаками, які мають безпосереднє відношення до практичного використання ( $\gamma_\phi$ ,  $\tau_{\text{off}}$ ), переважність *SR-LACTAF-9* не є настільки ж безсумнівною. В першу чергу слід зазначити, що у випадку

*SR-LACTAF-9* температури плавлення СЕРК композицій в залежності від концентрації не виявляють тенденції до значного зниження, тоді як у випадку *R-FOTDA-7* спостерігається майже лінійне спадання (рис. 5.16 (а)).

Більше того, на відміну від *R-FOTDA-7*, для композицій якого була зазначена здатність до тривалого переохолодження значно нижче за температури топлення (див. підрозділ 4.1.2), композиції *SR-LACTAF-9* такої здатності не виявляють. Як наслідок, деякі важливі параметри, такі як  $\gamma_\phi$  і  $\tau_{off}$  (таблиця 5.4, п. 2), не можуть бути вимірені для *SR-LACTAF-9* не тільки при 25 °С, але й при температурах, значно вищих за температури топлення відповідних композицій, ймовірно, через значний вплив передперехідних явищ поблизу фазового переходу  $SmC^* \rightarrow Cr$ . При цьому температурна залежність  $\gamma_\phi$  при температурі вимірювання є значною (рис. 5.16 (б)), тому наведене значення не слід вважати таким, що коректно характеризує в'язкість при кімнатній температурі, тобто в'язкість має бути значно більшою. Такі самі міркування чинні і у випадку  $\tau_{off}$ : наведене значення має бути значно більшим при кімнатній температурі. В тей же час, для композиції *R-FOTDA-7* з такою ж концентрацією при 25 °С (п. 1)  $\gamma_\phi$  є навіть меншою, ніж для *SR-LACTAF-9* при 35 °С, що, можливо, є негативним наслідком більшої довжини молекул цієї сполуки.

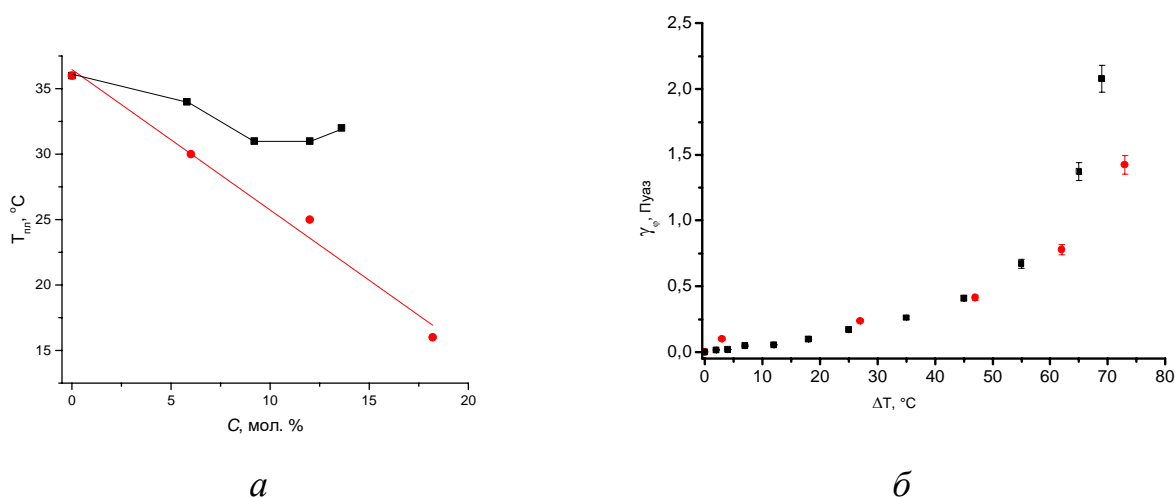
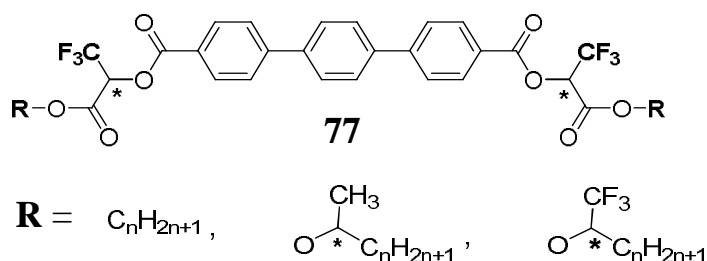


Рисунок 5.16 Залежності  $T_{\text{пл}}$  композицій від концентрацій *R-FOTDA-7* (●) і *SR-LACTAF-9* (■) при 25 °С (а), та температурні залежності обертальної в'язкості ( $\gamma_\phi$ ) композицій з 12 моль % цих ХК (б) у ахіральній матриці **75**

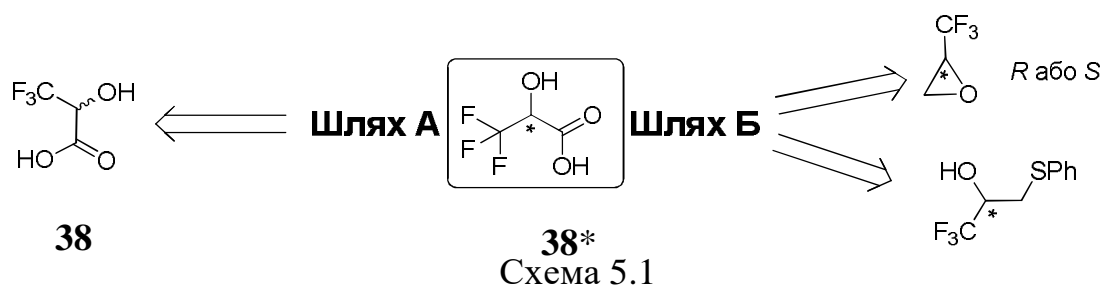
Таким чином сполуки ряду **LACTAF**, незважаючи на їх переважні формальні властивості ( $\beta$ ,  $P_S/C$ ) в якості ХК, потребують вдосконалення структури у тому, що стосується їх власних температур топлення і в'язкості СЕРК композицій, до складу яких вони входять.

Одним із шляхів модифікації структури **LACTAF** є поєднання фторо-вмісного та лактатного фрагментів цих сполук, тобто перехід до структури **77**.

Такий підхід базується на особливих властивостях фторозаміщених органічних сполук. Як було показано вище (див. підрозділ 4.1.1) заміна метильної групи при хіральному центрі термінальних замісників молекул ХК **26** на трифторметильну, окрім значного підвищення закручуючої здатності також приводить до помітного зниження температур топлення. Виходячи з цього, слід очікувати, що заміна метильної групи лактатного фрагмента молекул ХК **34** також може давати подібний ефект. Окрім того, введення трифторлактатних фрагментів в термінальні положення *n*-терфенілдикарбонової кислоти дозволить значно розширити ряд перспективних хіральних компонентів для смектичних РК, а дослідження властивостей цих сполук сприятиме отриманню важливих фундаментальних даних по впливу структури ХК на їх властивості.



Ключовим хіральним інтермедіатом для синтезу сполук є хіральна трифторомолочна кислота **38\***, яку можна отримати двома способами: класичним розділенням енантіомерів через розкristалізацію (або в умовах препаративної рідинної хроматографії) діастереомерних похідних (шлях А, схема 5.1) [143–148] або шляхом енантіоселективного синтезу [149–152] (шлях Б, схема 5.1).



Оптимальним способом отримання кислоти **38\*** слід вважати саме шлях А, оскільки обидві хіральні сполуки на шляху Б є синтетично важкодоступними реагентами [149, 153–155]. В свою чергу рацемічну кислоту **38** можна отримати або з метилового естеру трифторопіровиноградної кислоти **78** (схема 5.2, А) [145] або з легкодоступного 3,3-дихлоро-1,1,1-трифторацетону **79** (схема 5.2, Б)

[156]. Так, рацемічна кислота **38** нами була отримана з високим виходом згідно зі схемою 5.2 (шлях Б) шляхом гідролізу  $\alpha$ -дихлорокетону **79**, який супроводжується перегрупуванням проміжного  $\alpha$ -кетואльдегіду.

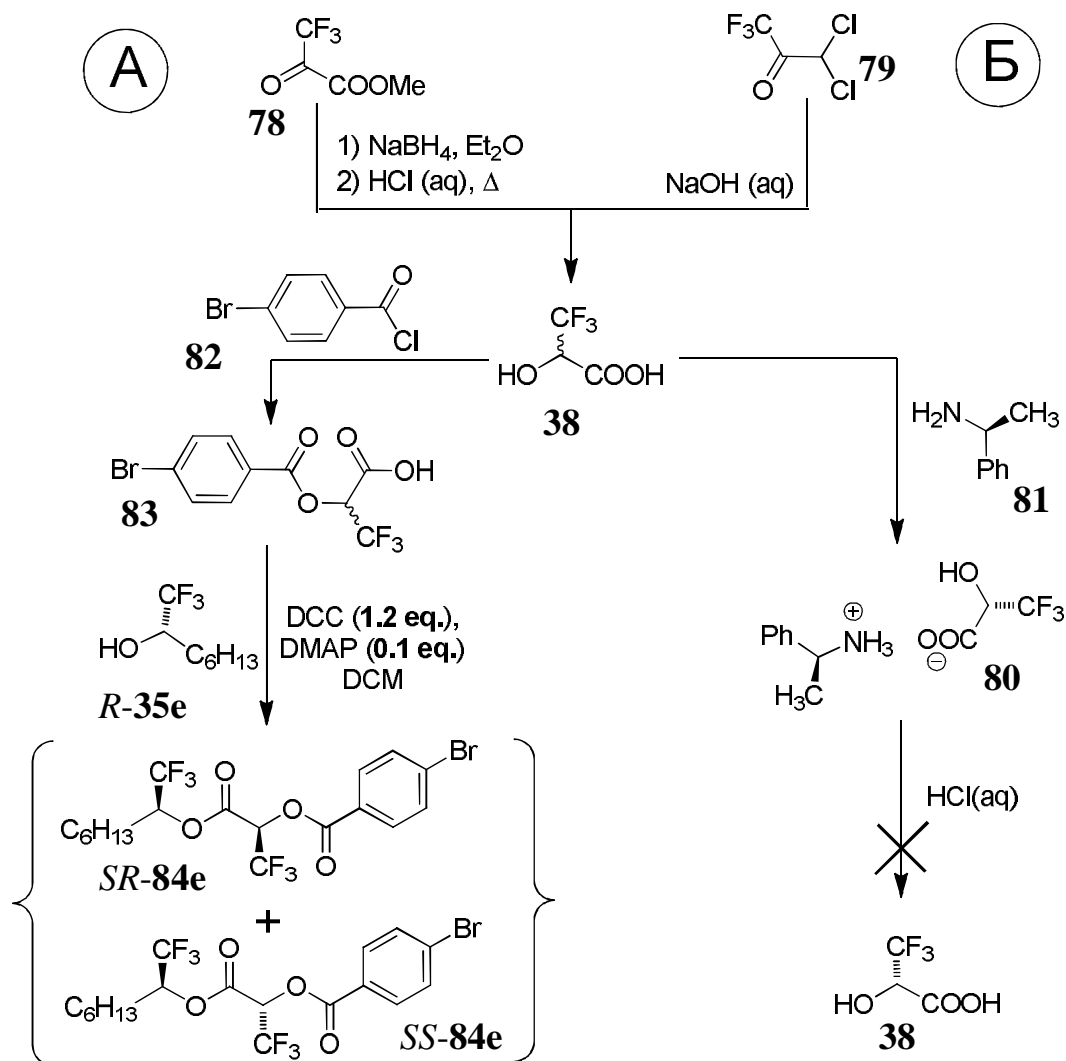


Схема 5.2

В роботі [148] описано простий спосіб отримання хіральної кислоти **38** через кристалізацію діастереомерних солей **80** з використанням в якості солеутворювача хірального *S*-**81**. Однак спроба проведення розділення енантіомерів за цією методикою в нашому випадку не привела до дерацемізації кислоти **38**: після кристалізації та гідролізу відповідної солі **80** цільова кислота виявилася рацематом.

З іншого боку відомо, що трифтормолочну кислоту **38** використовують як дериватизуючий реагент для аналізу енантіомерної чистоти хіральних вторинних спиртів (див. підрозділ 3.1.1). В свою чергу, можна очікувати, що естерифікація рацемічної кислоти **38** або її похідного оптично активним спиртом з наступним

розділенням діастереомерних естерів має приводити до необхідних хіральних напівпродуктів для синтезу цільових діестерів **77**. Естерифікація рацемічної кислоти **38** хлороангідридом **82** з високим виходом приводить до естеру **83**, який після виділення було введено до реакції з енантіомерно чистим спиртом *S*-**35e** (див. таблиця 3.3). На рис. 5.17 наведена хроматограма діастереомерної пари **84**.

Як видно з рисунку, використання прямофазної колонки та дихлорометану як модифікатора рухомої фази сприяє ефективному розділенню діастереомерів *SR*-**84e** та *SS*-**84e** в умовах аналізу реакційної суміші. Проте розділення цих діастереомерів в умовах препаративної РХ не дозволило отримати цільові хіральні напівпродукти *SR*-**84e** та *SS*-**84e** з задовільною оптичною чистотою.

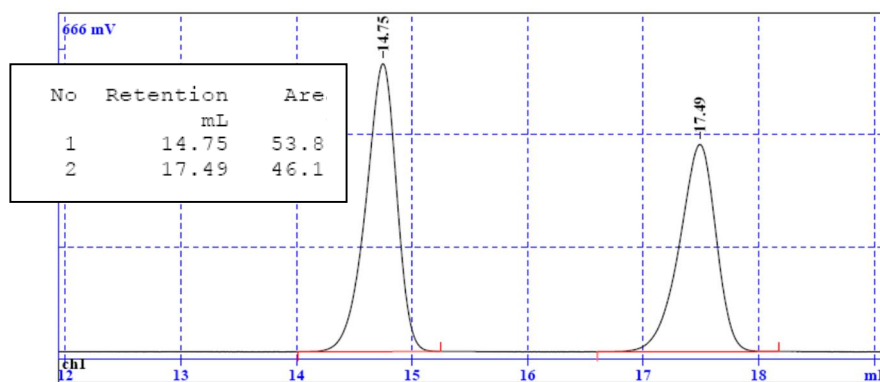


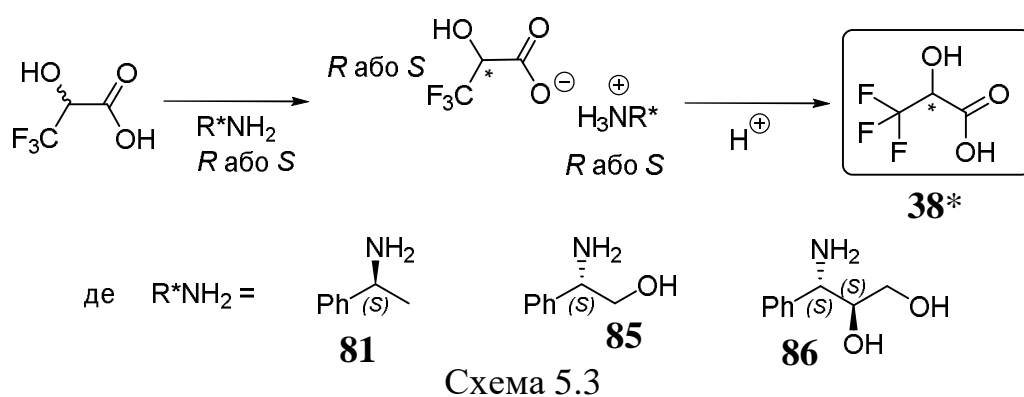
Рисунок 5.17 Хроматограма реакційної суміші, яка отримана за допомогою аналізу методом ВЕРХ (колонка Ascentis Si, 4,6×250 мм, 5 мкм; елюент 8 % дихлорометан/циклогексан), що містить пікі діастереомерної пари **84**

Для розділення енантіомерів **38** з  $ee \approx 90\%$  в літературі також описано використання *R,R*- або *S,S*-2-аміно-1-фенілпропан-1,3-діолу **86** (схема 5.3) [144], однак отримання кислоти **38\*** цим шляхом є нерентабельним через високу вартість реагента **86**. До того ж, як було відзначено вище (див. підрозділ 4.2.1), значення енантіомерного надлишку суттєво впливає на базові характеристики ХК, і для досягнення високої ефективності цільових хіральних компонентів енантіомерний надлишок має бути вищим за 99 %.

В роботах [147, 148], де також було досліджено шляхи синтезу обох енантіомерів кислоти **38\*** з використанням солеутворювача *R*- або *S*-1-фенілетиламіну, було показано, що *R*-**38** з високим  $ee (\geq 95\%)$  можна отримати шляхом додавання води до розчинника, який використовується для розкristалізації. Однак отримання *S*-**38** з  $ee$  більше ніж 68 % таким шляхом не вдалося.



Виходячи з цього та припускаючи, що присутня влага критично впливає на стереоселективність утворення діастереомерних солей з *S*-**38**, значно підвищити енантіомерний надлишок цільового продукту можливо, навпаки, шляхом ретельного зневоднення розчинника для розкристалізації, було проведено солеутворення рацемічної кислоти **38** з (*S*)- $\alpha$ -фенілетиламіном з наступними кристалізаціями з етилацетату, попередньо висушеного молекулярними ситами. Дійсно, згідно з даними ВЕРХ, з використанням хіральної колонки Phenomenex Lux® Amylose-1 250 x 4.6 мм з розміром часток 5 мкм, таким чином вдається отримати цільовий продукт з високим енантіомерним надлишком. Окрім того, ретельне зневоднення розчинника дозволяє значно підвищити енантіомерний надлишок при використанні реагентів **85** та **86**. Абсолютну конфігурацію отриманої *S*-**38** підтверджували методом порошкової рентгенографії [157].



Таким чином, можливість синтезу обох енантіомерів хіральної кислоти **38**, сприяє в перспективі отримати новий ряд хіральних компонентів **77**, в молекулах яких термінальні замісники містять трифторолактатний фрагмент, що в свою чергу дозволить отримати нові цінні дані щодо впливу структури хіральних компонентів для СЕРК на практично важливі характеристики.

Додатково, результати вимірювання кутів нахилу, показали, що цей параметр в нових сполуках (30-35 °) лежить посередині між оптимальними 22.5 ° для ESHFLC і, хоча б, ~40 ° для застосуванні у DHFLC. Отже, подальша оптимізація сполук, пошук структурно-хімічних засобів впливу на кут нахилу, при збереженні позитивних характеристик (33,  $P_S$ , тощо) є ще однією задачею в розвитку СЕРК матеріалів.

## Висновки до розділу 5

1. Вищі гомологи дієстерів *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 ( $\approx 20\text{--}40$  мкс), що на два порядки менше, ніж у нематичних РК.

2. 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  $100 \text{ мкм}^{-1}$ . Ефект є синергічним, кожний з ХК поодиноці в таких концентраціях антиклінної фази не дає.

3. Найбільш перспективними серед усіх досліджених хіральних компонентів, виходячи з отриманих даних щодо закручуючої здатності та сегнетоелектричних параметрів, є сполуки **R-FOTDA-7** та **SR-LACTAF-9**. Проте через деякі недоліки (недостатньо великий кут нахилу молекул в смектичних шарах у випадку матеріалів з ХК **R-FOTDA-7**, висока власна температура плавлення та висока оберտальна в'язкість композицій у випадку **SR-LACTAF-9**) для оптимізації комплексного набору параметрів ці хіральні компоненти потребують вдосконалення структури.

4. (*R*)- або (*S*)- трифтормолочну кислоту, необхідного напівпродукту для синтезу нового ряду перспективних ХК, з високою енантіомерною чистотою вдається отримати шляхом розділення її рацемату через солеутворення з хіральними амінами. Ретельне зневоднення розчинника солеутворення **гас-38** з (*S*)-фенілетиламіном сприяє утворенню (*R*)-кислоти, тоді як, у вологому розчинника утворюється осад гідрату солі (*S*)-**38**. Розділення енантіомерів з використанням більш дорогого *S,S*-2-аміно-1-фенілпропан-1,3-діолу менш чутливе до присутності вологи.

Основні результати цього розділу представлені у публікаціях автора [92, 94, 115, 118, 124, 125]

## РОЗДІЛ 6 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 6.1 Загальні відомості

$^1\text{H}$  ЯМР-спектри були зареєстровані на приладах Varian VX-200 (200 МГц) та Varian MR-400 (400 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  або  $\text{DMSO}-d_6$ ; внутрішні стандарти було використано сигнали залишкових протонів розчинників [158].

Мас-спектри були отримані методом прямого введення на приладі Varian 1200L GC-MS, іонізація електронним ударом, 70 eV.

Аналіз складу реакційних сумішей, а також чистоти напівпродуктів і цільових сполук було проведено за допомогою ВЕРХ на модульному хроматографі Bischoff з використанням УФ детектора Lambda 1010 та хроматографічних колонок «Prontosil 120-5-C18H» (4,0×250 мм) з неполярною (зворотньою) нерухомою фазою (в якості елюентів використовували ацетонітрил та суміші ацетонітрил/вода і ацетонітрил/вода/трифторооцтова кислота) і «Ascentis Si» (4,6×250 мм, 5 мкм) з полярною (прямою) нерухомою фазою (в якості елюентів використовували суміші дихлорометан/гексан або дихлорометан/циклогексан).

Питоме оптичне обертання вимірювали за допомогою поляриметра СУ-4.

ГХ-ПД проводили на приборі Agilent 7890A GC System, обладнаному колонкою HP-5 (5 % фенілметилсилоксана, 30 м×0,32 мм×0,25 мкм). ГХ-МС проводили на приборі Agilent 7890A GC System з Agilent 5975C inert MSD, обладнаному колонкою DB-5HT (5 % фенілметилсилоксана, 10 м×0,25 мм×0,1 мкм).

Бензилбромід, *n*-Алкілброміди, *n*-бромобензойна кислота, *n*-бромотолуол, *N,N*-диметиламінопіридин (ДМАП), *N,N'*-дицилогексилкарбодіїмід (ДЦГК), (*S*)-етиллактат, КОН,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  (б/в), *Lipase* MY, LiOH, магній, (*R*)- $\alpha$ -метокси- $\alpha$ -(трифторометил)фенілоцтова кислота ((*R*)-МТРА), NaOH, натрію додецилсульфат (SDS),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (б/в), оксалілхлорид, 10% Pd/C,  $\text{PdCl}_2\text{dppf}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ , *n*-терфеніл, тетрабутиламонія фторид (ТВАФ), *трет*-бутилдіметилсілілхлорид (ТВДМС-Cl), *n*-толуолсульфо кислота (PTSA),  $\text{AlCl}_3$  (б/в), 3,3-дихлоро-1,1,1-трифторопропан-2-он, (*S*)-1-фенілетиламін, (*S,S*)-2-аміно-1-фенілпропан-1,3-діол, (*S*)-фенілгліцінол, хлороацетилхлорид, етанол

(96%), етилацетат, метанол,  $CS_2$ , *n*-бутанол і *трет*-бутанол та концентровані мінеральні кислоти є комерційно доступними і були використані без додаткової очистки.

Діетиловий етер висушували над КОН і переганяли над металічним натрієм безпосередньо перед використанням. Дихлороетан і дихлорометан висушували над безводним  $CaCl_2$  та переганяли безпосередньо перед використанням. Тoluол переганяли і висушували над металічним Na безпосередньо перед використанням. Тетрагідрофуран видержували над  $CuCl$ , висушували над КОН, переганяли над КОН, а потім над металічним калієм безпосередньо перед використанням. Триетиламін та піридин висушували над NaOH та переганяли над NaOH безпосередньо перед використанням.

Для приготування СЕРК композицій, точно зважені наважки відповідного хірального компонента (за розрахованою концентрацією) та компонентів смектичної РК матриці (у відповідному співвідношенні між ними) змішують і розчинюють у сухому бензолі. Посудину, яка містить отриманий прозорий розчин закривають гумовою септою, уставлюють скрізь септу голку, з'єднану з магістраллю аргона, та випаровують бензол за допомогою інтенсивного струму аргона, скидаючи надмірний тиск, що утворюється всередині посудини, за допомогою додаткової уставленої скрізь септу голки, яка сполучається із атмосферою. Залишок після випаровування бензола висушують у вакуумі (приблизно 5 мм. рт. ст.) при температурі, вищій за температуру ізотропного переходу композиції.

Дослідження послідовності і типів РК фаз виконують шляхом вивчення та порівняння з літ. даними характеристичних «природних» оптичних текстур [17, 18], які утворюються мезофазами між плоскими скляними платівками з необробленою поверхнею в режимі охолодження. Для проведення такого дослідження, зразок СЕРК композиції нагрівають до ізотропного стану і, за рахунок капілярної дії, заповнюють ним скляну комірку, утворену з двох плоских скляних платівок з очищеними внутрішніми поверхнями. Товщина шару СЕРК композиції всередині комірки становить приблизно 15-20 мкм. Комірку

поміщують у термоконтрольований столик Кофлера, встановлений у поляризаційному мікроскопі ЛОМО Polam P-111. Композицію досліджують між схрещеними поляроїдами в режимі охолодження з ізотропного стану, фіксуючи оптичні текстури і температури, за яких відбуваються зміни текстур, відповідаючі фазовим переходам.

Для досліджень оптичних властивостей зразків РК композицій, які містили різні концентрації ХК *R-FOTDA-4-8*, *FOTDA-Ar*, *SR-LACTAF-5-10*, *SS-LACTAF-6* у матриці **75** (стор. 89), використовували експериментальну установку, зображену на рис. 6.1, яка поєднує мікроскоп ЛОМО Polam P-111, нагрівальний столик Кофлера та оптоволоконний спектрометр Ocean Optics USB 4000. Дослідження зразків проводили при їх охолодженні з ізотропного стану.

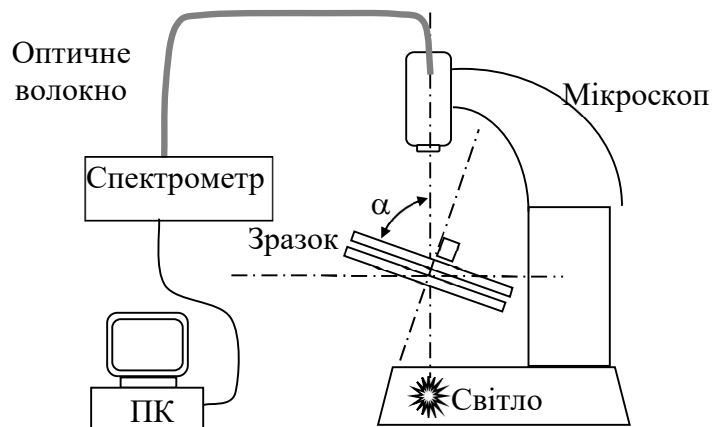


Рисунок 6.1 Експериментальна установка для текстурних досліджень та вимірювання  $\lambda_{\max}$

Вимірювання довжини хвилі селективного відбиття світла ( $\lambda_{\max}$ ) періодичною структурою смектичної *C\** мезофази виконували у гомеотропних межових умовах. Для цього скляні платівки покривали тонким шаром 5 % розчину хромолана в ізоропанолі, витримували 20 хв у сушильній шафі при 150 °С, скліювали фотополімерним клеєм, використовуючи як прокладки алюмінієву фольгу завтовшки 15 мкм, одержуючи таким чином комірки завтовшки 15–20 мкм. Після цього комірку заповнювали нагрітим до ізотропного стану зразком під дією капілярних сил. У випадках, коли перший максимум селективного відбиття світла знаходився в УФ-області, тобто за межами чутливості спектрометра, оцінювання  $\lambda_{\max}$  виконували за методикою похилого падіння світла [39, 40] (див. кут  $\alpha$  на

рис. 6.1) задля спостереження як першого, так і другого дифракційних максимумів (рис. 6.2). Крок надмолекулярного гелікоїда обчислювали зі значеннь  $\lambda_{\max}$  при нормальному та/або похилому падінні світла, за рівнянням 1.2 (стор. 35). У випадку біфенілпіримідинової матриці **75**  $\langle n \rangle$  брали 1,6; для фенілпіримідинової матриці **76** –  $\langle n \rangle = 1,5$ . Значення  $p_0 < 130$  нм екстраполювали за допомогою гіперболічної функції з пакету програм Origin®.

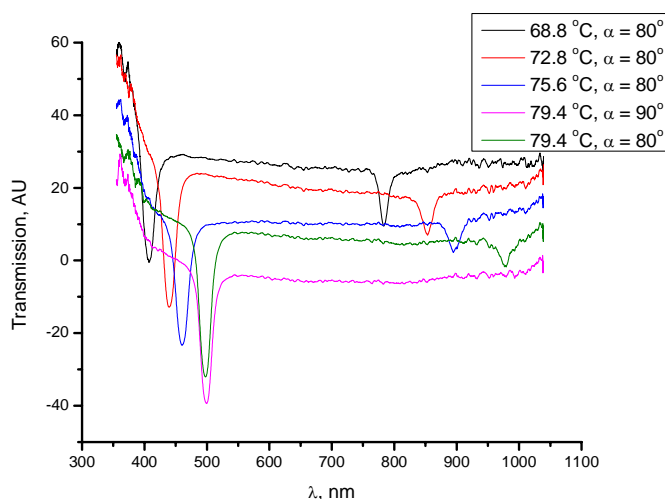


Рисунок 6.2 Перший (інтенсивний сингнал у ближньому ультрафіолетовому регіоні) і другий (слабо інтенсивний сигнал у видимій області) дифракційні максимуми, які відповідають значенням повному та половині кроку СЕРК гелікоїда

Знак гелікоїда, що індукують сполуки рядів **FOTDA** та **LACTAF** визначено методом додавання ХК **26e** з відомим знаком спіралі. Значення  $\chi$  мають бути адитивними при співпадаючих знаках індукованої надмолекулярної спіралі [30, 78]. При додаванні до композицій **FOTDA-n** та **LACTAF-n** домішки 10 мол. % ХК **26e**, значення  $\chi$  значно знижувалися, що свідчить про протилежність знаків надмолекулярної спіралі, що індукуються цільовими ХК та сполукою **26e**.

## 6.2 Хіральні фторовмісні спирти (*R*-35, *S*-35, *R*-46)

### 6.2.1 Синтез хіральних 1,1,1-трифтороалкан-2-олів

**Етилтрифтороацетат.** До розчину трифторооцтової кислоти (500 мл) у етанолі (1140 мл) невеликими порціями додають концентровану сірчану кислоту (165 мл). Наприкінці додавання реакційна суміш розігрівається до кипіння. З

суміші за допомогою дефлегматора відганяють азеотроп етилтрифтороацетат/етанол з температурою кипіння 54 °С. Етанол відділяють з відгону за допомогою ділильної лійки, етилтрифтороацетатний шар висушують над  $\text{CaCl}_2$  та переганяють з дефлегматором, відбираючи фракцію, що кипить при 60–60,5 °С. Вихід 60 %.

**Загальна методика синтезу рацемічних трифторалканолів (rac-35).** В попередньо висушену, ізольовану від атмосфери тригорлу колбу у зустрічному струмені аргону вносять 34,6 г Mg (1,43 моль) та декілька мг  $\text{I}_2$ . Магній активують іодом, після чого послідовно додають до нього з двох крапельних воронок 284 мл сухого діетилового етеру і декілька крапель відповідного бромалкану **50** (1,42 моль). Отриману суміш перемішують до кипіння після чого по краплях додають до неї залишок 1-бромалкану протягом, приблизно 3 годин при легкому кипінні суміші. Після цього реакційну суміш кип'ятять із зворотнім холодильником протягом 3 годин, охолоджують у інертній атмосфері до кімнатної температури і по краплях протягом, 1 години додають до неї 67,6 мл (0,57 моль) етилтрифтороацетату при температурі реакційної суміші не вище 25 °С. Після додавання етилтрифтороацетата охолодження припиняють і дозволяють реакційній суміші самочинно прогрітися до кипіння (50–51 °С). Після початку охолодження нагрівають розчин до кипіння, перемішують 3 годин, охолоджують і залишають на ніч при перемішуванні, після чого виливають у суміш льоду (100 гр.), розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 г в 200 мл води) і конц.  $\text{HCl}$  (50 мл). Органічний шар відокремлюють, водний екстрагують діетиловим етером (3×100 мл), екстракти об'єднують, промивають водою до нейтральної реакції, висушують над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та випаровують досуха. Залишок переганяють в вакуумі, отримуючи rac-**35** у вигляді безбарвної рідини з характерним запахом.

**1,1,1-трифторогексан-2-ол (rac-35г).** 86 %.  $T_{\text{кип}}$  48–49°C (12 мм рт. ст.).

$^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  0,84 (3H, т,  $J = 6,75$  Гц), 1,59–1,10 (6H, м), 3,94–3,68 (1H, м), 6.00 (1H, d,  $J = 6,9$  Гц).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  138 (2,5), 123(1,8), 87 (35), 69 (100).

**1,1,1-трифторогептан-2-ол (*rac*-35д).** 95 %.  $T_{\text{кип}}$  54–55°C (15 мм рт. ст.).  
 $^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  0,84 (3H, т,  $J = 6,55$  Гц), 1,62–1,05 (8H, м),  
 3,94–3,67 (1H, м), 6,00 (1H, д,  $J = 6,8$  Гц).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  152 (1,3), 123 (9,3), 103 (10), 56 (100).

**1,1,1-трифторооктан-2-ол (*rac*-35е).** Вихід 76 %.  $T_{\text{кип}}$  65–67°C (12 мм рт. ст.).  
 $^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  0,88 (3H, т,  $J = 6,70$  Гц), 1,67–1,08 (10H, м),  
 3,95–3,72 (1H, м), 6,02 (1H, д,  $J = 6,9$  Гц).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  166 (0,7), 138 (0,6), 97 (8), 70 (100).

**1,1,1-трифторононан-2-ол (*rac*-35ж).** Вихід 79 %.  $T_{\text{кип}}$  70–72 °C (15 мм рт. ст.).

$^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  0,88 (3H, т,  $J = 6,65$  Гц), 1,67–1,10 (12H, м),  
 3,94–3,71 (1H, м), 6,02 (1H, д,  $J = 6,9$  Гц).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  180 (10), 152 (2,5), 138 (42), 69 (100).

**1,1,1-трифтородекан-2-ол (*rac*-35з).** Вихід 82 %.  $T_{\text{кип}}$  93–95°C (15мм. рт. ст.).

$^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  0,87 (3H, т,  $J = 6,68$  Гц), 1,67–1,09 (14H, м),  
 3,96–3,71 (1H, м), 6,02 (1H, д,  $J = 6,9$  Гц).

**1,1,1-трифтороундекан-2-ол (*rac*-35к).** Вихід 88%.  $T_{\text{кип}}$  116-120°C (15мм.рт. ст.).

$^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  0,88 (3H, т,  $J = 6,66$  Гц), 1,64–1,03 (16H, м),  
 4,06–3,81 (1H, м), 6,02 (1H, д,  $J = 6,8$  Гц).

**Загальна методика синтезу рацемічних хлороацетатів трифтороалканолів (*rac*-53, *rac*-56).** Суміш 0,3 моль спирту *rac*-35 і сухого піридину (51,1 г, 0,45 моль, 1,5 екв.) у сухому дихлорометані (200 мл) в інертній атмосфері при перемішуванні охолоджують до 0 °C, по краплях, протягом 30 хв додають до неї хлорацетилхлорид (50,8 г, 0,45 моль, 1,5 екв.) при температурі не вище 10 °C та перемішують 2 годин, після чого виливають на лід і підкислюють HCl. Органічний шар відокремлюють, водний екстрагують дихлорометаном (3×70 мл). Екстракти об'єднують, промивають 1M HCl (2×30 мл) і водою до нейтральної реакції, висушують над безв. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, випаровують досуха, а залишок переганяють у вакуумі.

**(1,1,1-трифторогексан-2-ил)-2-хлороацетат (*rac*-53г).** Вихід 79 %.  $T_{\text{кип}}$  95–96 °C (15 мм. рт. ст.).



$^1\text{H NMR}$  (200 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  0,92 (3H, т,  $J = 6,85$  Гц), 1,15–1,94 (6H, м), 4,62 (2H, с), 5,34–5,67 (1H, м).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  203 (10,3), 183 (12,5), 155 (10), 95 (100).

**(1,1,1-трифторогептан-2-ил)-2-хлороацетат (rac-53д)**. Вихід 78 %.  $T_{\text{кип}}$  98–100 °С (12 мм. рт. ст.).

$^1\text{H NMR}$  (200 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  0,91 (3H, т,  $J = 6,90$  Гц), 1,16–1,93 (8H, м), 4,58 (2H, с), 5,36–5,59 (1H, м).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  203 (10,3), 183 (12,5), 155 (10), 95 (100), 56 (100).

**(1,1,1-трифтороктан-2-ил)-2-хлороацетат (rac-53е)**. Вихід 82 %.  $T_{\text{кип}}$  100–101 °С (12 мм. рт. ст.).

$^1\text{H NMR}$  (200 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  0,93 (3H, т,  $J = 6,80$  Гц), 1,15–1,95 (10H, м), 4,61 (2H, с), 5,38–5,61 (1H, м).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  211 (10,2), 183 (3,5), 166 (1,5), 70 (100).

**(1,1,1-трифторононан-2-ил)-2-хлороацетат (rac-53ж)**. Вихід 81 %.  $T_{\text{кип}}$  120–122 °С (15 мм. рт. ст.).

$^1\text{H NMR}$  (200 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  0,91 (3H, т,  $J = 6,50$  Гц), 1,13–1,87 (12H, м), 4,62 (2H, с), 5,41–5,64 (1H, м).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  225 (7), 231 (10), 197 (1,5), 70 (100).

**(1,1,1-трифтородекан-2-ил)-2-хлороацетат (rac-53з)**. Вихід 79 %.  $T_{\text{кип}}$  132–135 °С (15 мм. рт. ст.).

**(1,1,1-трифтороундекан-2-ил)-2-хлороацетат (rac-53к)**. Вихід 76 %.  $T_{\text{кип}}$  158–160 °С (15 мм. рт. ст.).

**(2,2,2-трифторо-1-*n*-толїлетил)-2-хлороацетат (rac-56)**. Вихід 71%.  $T_{\text{кип}}$  120–125 °С (12 мм. рт. ст.). Чистота 94 % (GC-MS). Мас-спектр (GC-MS): 266 (M+).

**Загальна методика синтезу (R)-1,1,1-трифторалкан-2-олів (R-35)**. До термостатованого при 37 °С фосфатного буферу (рН 7,28) додають 0,025 г Lipase MY. Суміш перемишують 15 хв, додають хлороацетат rac-53 (0,22 ммоль). Контроль перебігу реакції здійснюють, кожні 30 хвилин відбираючи проби та аналізують їх методом ГХ. Після досягнення конверсії вихідного rac-32 до 40 % або більше, реакцію припиняють шляхом охолодження і додавання розведеної соляної

кислоти. Органічний шар відокремлюють, водний екстрагують дихлорметаном (3×60 мл). Об'єднанні органічні екстракти промивають розведеним розчином HCl (50 мл), насиченим сольовим розчином (50 мл), потім водою до нейтральної реакції. Екстракти висушують над безв. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і випаровують розчинники досуха. Залишок після випаровування піддають фракційній перегонці, отримуючи спирт **R-35** у вигляді безбарвної рідини з характерним запахом.

**(R)-1,1,1-трифторогексан-2-ол (R-35г)**. Вихід 70%.  $[\alpha]_D^{25} + 23,6$  (с 0,154 MeOH).

**(R)-1,1,1-трифторогептан-2-ол (R-35д)**. Вихід 68%.  $[\alpha]_D^{25} + 24,0$  (с 0,157 MeOH).

**(R)-1,1,1-трифторооктан-2-ол (R-35е)**. Вихід 66%.  $[\alpha]_D^{25} + 25,0$  (с 0,168 MeOH).

**(R)-1,1,1-трифторононан-2-ол (R-35ж)**. Вихід 60%.  $[\alpha]_D^{25} + 25,1$  (с 0,159 MeOH).

**(R)-1,1,1-трифтородекан-2-ол (R-35з)**. Вихід 61 %.  $[\alpha]_D^{25} + 25,0$  (с 0,151 MeOH).

**(R)-1,1,1-трифтороундекан-2-ол (R-35к)**. Вихід 62 %.  $[\alpha]_D^{25} + 23,0$  (с 0,141 MeOH).

*Загальна методика підвищення енантіомерної чистоти (R)-1,1,1-трифторалкан-2-олів (R-35г–35е)*. (R)-1,1,1-Трифтороалкан-2-оли **R-35г–35е** з низькою енантіомерною чистотою естерифікують хлороацетилхлоридом за загальною методикою, що наведена вище, після чого піддають кінетичному розщепленню, але до досягнення конверсії естерів **53г–53е** до 85 %. Фракційна перегонка органічного шару приводить до сполук **R-35г–35е** з підвищеною енантіомерною чистотою.

*Загальна методика синтезу хлорацетатів (S)-1,1,1-трифторалкан-2-олів (S-53)*. До 700 мл фосфатного буферного розчину з рН 7,28 при 38 °С додають 100 мг Lipase MY. Суміш перемішують протягом 15 хв. та додають до неї хлорацетатні естерні фракції з попередніх фракційних перегонки (див. загальну методику синтезу **R-35**). Реакцію проводять при перемішуванні та температурі 37 °С протягом, приблизно, 4 діб, кожної доби відбираючи з неї проби та аналізуючи їх методом ГХ, до досягнення 30% конверсії вихідного хлорацетата **53**. Кожної доби до реакції додають по 100 мг Lipase MY. Після завершення реакції реакційну суміш охолоджують, додають до неї дихлорометан (~100 мл) та підкислюють HCl. Органічний шар відокремлюють, водний – екстрагують дихлорометаном (3×25 мл). Об'єднані екстракти промивають водою до нейтральної реакції, висушують над безводним Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та упарюють досуха. Залишок після

упарювання летких розчинників піддають фракційній перегонці у вакуумі, відбираючи відповідні спиртову та хлороацетатну фракції. Отриману хлороацетатну фракцію піддають повторній дистиляції у вакуумі (20 мм рт. ст.), отримуючи **S-53** у вигляді безбарвної або блідо-жовтої рідини.

**(S)-(1,1,1-трифторогексан-2-іл)-2-хлороацетат (S-53г)**. Вихід 48 %.  $T_{\text{кип}}$  95–96 °C (12 мм. рт. ст.).

**(S)-(1,1,1-трифторогептан-2-іл)-2-хлороацетат (S-53д)**. Вихід 50 %.  $T_{\text{кип}}$  98–100 °C (12 мм. рт. ст.).

**(S)-(1,1,1-трифторооктан-2-іл)-2-хлороацетат (S-53е)**. Вихід 51 %.  $T_{\text{кип}}$  100–101 °C (12 мм. рт. ст.).

**(S)-(1,1,1-трифтороноан-2-іл)-2-хлороацетат (S-53ж)**. Вихід 47 %.  $T_{\text{кип}}$  110–111 °C (12 мм. рт. ст.).

**Загальна методика синтезу (S)-1,1,1-трифторалкан-2-олів (S-35)**. 0,23 моля хлороацетату **S-53** додають до розчину КОН (51,1 г, 0,91 моль, 4 екв.) у суміші етанолу (400 мл) та води (160 мл). Реакційну суміш нагрівають та кип'ятять при перемішуванні протягом 3 год, потім охолоджують, додають до неї воду (500 мл) та концентровану соляну кислоту (100 мл), екстрагують дихлорометаном (3×50 мл), естракти об'єднують, висушують над безводним  $\text{CaCl}_2$  та упарюють леткі розчинники досуха. Залишок після упарювання піддають перегонці у вакуумі, отримуючи **S-35** у вигляді безбарвної рідини з характерним запахом.

**(S)-1,1,1-трифторогексан-2-ол (S-35г)**. Вихід 70 % (25 % з шістьох стадій, починаючи з *rac-35г*).  $T_{\text{кип}}$  49–51 °C (15 мм. рт. ст.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  –29,1 (*c* 0,155 MeOH).

**(S)-1,1,1-трифторогептан-2-ол (S-35д)**. Вихід 74 % (24 % з шістьох стадій, починаючи з *rac-35д*).  $T_{\text{кип}}$  54–55 °C (15 мм. рт. ст.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  –30,3 (*c* 0,167 MeOH).

**(S)-1,1,1-трифторооктан-2-ол (S-35е)**. Вихід 78 % (27 % з шістьох стадій, починаючи з *rac-35е*).  $T_{\text{кип}}$  58–59 °C (15 мм. рт. ст.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  –28,0 (*c* 0,207 MeOH).

**(S)-1,1,1-трифтороноан-2-ол (S-35ж)**. Вихід 68 % (23 % з шістьох стадій, починаючи з *rac-35ж*).  $T_{\text{кип}}$  58–59 °C (15 мм. рт. ст.).  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  –28,2 (*c* 0,170 MeOH).

### 6.2.2 Синтез (R)- 2,2,2-трифторо-1-толілетанолу (R-46)

**Ізопропілтрифтороацетат.** До розчину трифторооцтової кислоти (50 мл) у ізопропіловому спирті (150 мл) невеликими порціями додають концентровану сірчану кислоту (17 мл). Наприкінці додавання реакційна суміш розігрівається до кипіння. З суміші відганяють азеотроп ізопропілтрифтороацетат/ізопропіловий спирт з температурою кипіння 62,3 °С. Ізопропіловий спирт з відгону відділяють, а ізопропілтрифтороацетатний шар висушують над  $\text{CaCl}_2$  та переганяють над  $\text{P}_2\text{O}_5$  з колонкою із скляною насадкою, відбираючи фракцію, що кипить при 72,5 °С. Вихід 52 %.

**Синтез рацемічного 2,2,2-трифторо-1-толілетанолу (rac-46).** В попередньо висушену тригорлу колбу у зустрічному струмі аргону вносять 2,4 г Mg. Після активації Mg йодом, додають при перемішуванні 45 мл сухого діетилового етеру та декілька крапель розчину *n*-бромотолуолу (**54**, 19,2 г) в сухому діетиловому етері (45 мл), після чого реакційну суміш нагрівають до кипіння і по краплях додають до неї залишок розчину **54** за ~3 год. при перемішуванні та кипінні. Отриманий таким чином розчин толілмагнійброміду (**55**) охолоджують та перекачують дією підвищеного тиску аргона в крапельну воронку окремо зібраної сухої системи, яка знаходиться в інертній атмосфері і містить у колбі розчин ізопропілтрифтороацетату (11,8 г) у сухому толуолі (290 мл). Цей розчин охолоджують до –80 °С і по краплях додають до нього розчин толілмагнійброміду при температурі не вище –75 °С, суміш витримують при перемішуванні та температурі не вище –70 °С протягом 1 год, а потім залишають на ніч для прогрівання. До отриманої суміші по краплях додають метанол (30 мл) та виливають її у розчин  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 г в 100 мл води) і конц.  $\text{HCl}$  (25 мл). Органічний шар відокремлюють, водний – екстрагують толуолом (2×50 мл), екстракти об'єднують, промивають водою до нейтральної реакції, висушують над безв.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та випаровують досуха. Залишок переганяють у вакуумі, отримуючи продукт у вигляді блідо-жовтої рідини. Вихід 77 %.  $T_{\text{кип}}$  92–97 °С. Мас-спектр (GC-MS): 176 ( $\text{M}^+$ ).

**(R)-2,2,2-трифторо-1-толілетанол (R-46).** Кінетичне розщеплення хлороацетата *rac*-**56** проводять, аналогічно з алкільними вторинними спиртами, але з трикратним надлишком *Lipase MY*. Фракцію спирту виділяють хроматографічно на прямофазній колонці, елюент: 3 % етилацетат/бензин Калоша. Вихід 77 %.  $[\alpha]_D^{25}$  -31,8 (*c* 0,101 MeOH).  $^1\text{H NMR}$  (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2,38 (3H, с), 2,55–2,74 (1H, с), 4,98 (1H, кв  $J= 6,65$  Гц), 7,22 (2H, д  $J= 7,90$  Гц), 7,36 (2H, д  $J= 7,90$  Гц).

### 6.2.3 Визначення енантімерної чистоти хіральних вторинних спиртів

*l*-Фенілаланін, *d*-валін, рацемічний 2,2,2-трифторо-1-фенілетанол (**45**), ( $\pm$ )-2-октанол (*rac*-**47**), *d*-/*l*-ментол (**43**) і 1-феніл-2-пропанол (**48**) є комерційно доступними реагентами.

***N*-трифтороацетил-*l*-фенілаланін (39).** В односторонню колбу додають 1,8 г (11 ммоль) *l*-фенілаланіну та 20 мл метанолу, після чого по краплях додають розчин 1,6 мл (11 ммоль) триетиламіну. Суміш перемішують 15 хв. та по краплях протягом 30 хвилин додають 1,7 мл (14 ммоль) етилтрифлуороацетату. Суміш залишають при перемішуванні на ніч, після чого спирт випаровують, залишок розбавляють 30 мл води, після чого додають 2 мл конц. соляної кислоти. Осад, що утворюється, відфільтровують, промивають водою (2×10 мл) та висушують від води азеотропною відгонкою з бензолом. Вихід 1,9 г (67 %). Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  261 ( $M^+$ ) (1,0), 148 (100).

***N*-бензоіл-*l*-фенілаланін (40).** *l*-Фенілаланін розчиняють у лужному розчині (1,9 г NaOH у 250 мл води), охолоджують до 5 °С, після чого на протязі 20 хв додають до нього по краплях 1,7 мл (15 ммоль) бензоїлхлориду. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 4 годин, після чого додають до неї 100 мл 1М HCl. Осад, що утворюється, відфільтровують, промивають водою (3×10 мл) та висушують від води азеотропною відгонкою з бензолом. Вихід 3 г (73 %). Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  269 ( $M^+$ ) (1.5), 179 (100).

***N*-бензоіл-*d*-валін (50).** Розчин 2,5 г (14 ммоль) *d*-валіну у лужному розчині (1,78 г NaOH/230 мл  $\text{H}_2\text{O}$ /20 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ ) охолоджують до 3 °С, після чого додають до нього по краплях протягом 20 хвилин 1,8 мл (15,4 ммоль) бензоїлхлориду.

Реакційну суміш перемішують 3 години та виливають у 100 мл 1М НСІ. Осад, що випадає, відфільтровують, промивають водою (3×10 мл) та висушують від води азеотропною відгонкою з бензолом. Вихід 0,8 г (25 %). Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  179 (2), 105 (100).

***l*-Ментилфталат (51)**. У трьохгорлій колбі в атмосфері аргону у сухому тетрагідрофурані (200 мл) розчиняють 12,9 г (87 ммоль, 1,5 екв.) свіжесублімованого фталевого ангідриду, 9,1 г (58 ммоль, 1 екв.) *l*-ментолу та 1,2 г (11,6 ммоль, 0,2 екв.) ДМАП. До отриманого розчину при перемішуванні, протягом 10 хвилин додають по краплях розчин 8,8 г (87 ммоль, 1,5 екв.) триетиламіну. Реакційну суміш перемішують протягом ночі, після чого виливають у розчин 100 мл концентрованої соляної кислоти у 200 мл води. Органічний шар відділяють, водний – екстрагують дихлорометаном (2×100 мл), екстракти об'єднують, промивають водою до нейтральної реакції та висушують над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, після чого випарюють розчинник досуха. До залишку додають 50 мл CCl<sub>4</sub>, отриману суспензію перемішують протягом ночі, після чого відфільтровують надлишок фталевої кислоти. Фільтрат випаровують та перекристалізують з гептану. Вихід 8,8 г (50 %).  $T_{\text{пл}}$  109–110 °С (літ. 108–109 °С [159]). ЯМР <sup>1</sup>H (200 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>): δ 11,06–8,32 (с, 1H), 7,92 (м, 1H), 7,67 (м, 1H), 7,56 (м, 2H), 4,98 (тд, 1H,  $J_1 = 4,2$  Гц,  $J_2 = 10,8$  Гц), 2,23 (м, 1H), 1,99 (м, 1H), 1,71 (м, 2H), 1,51 (м, 2H), 1,24–0,96(м, 3H), 0,94 (д, 3H,  $J = 6,5$  Гц), 0,90 (д, 3H,  $J = 7,2$  Гц), 0,83 (д, 3H,  $J = 6,9$  Гц). Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  305 (M+) (0,1), 166 (35), (149) (100), 138 (44).

***Дериватизація вторинних спиртів l*-ментилфталатом (загальна методика)**. В колбі у атмосфері аргону у 1 мл сухого дихлороетану розчиняють при перемішуванні точно зважений зразок вторинного спирту (0,100 ммоль), дериватизуючого реагенту, *l*-ментилфталату (0,043 г, 0,140 ммоль, 1,4 екв.) – та ДМАП (0,005 г, 0,044 ммоль, 0,44 екв.). Отриманий розчин охолоджують до 0 °С та по краплях при перемішуванні додають до нього дегазований розчин ДЦГК (0,030 г, 0,140 ммоль, 1,4 екв.) у 2 мл сухого діхлороетану. Реакційну суміш перемішують протягом ночі при кімнатній температурі, утворену суспензію фільтрують скрізь шар силікагелю задля відділення надлишку дериватизуючого

реагента та  $N,N'$ -дициклогексилсечовини і отриманий прозорий розчин аналізують методами ВЕРХ та ГХ.

**Дериватизація енантімерно чистих спиртів R-35e, S-35e (загальна методика).**

Зразки хіральных спиртів дериватизують *l*-ментилфталатом за загальною методикою, наведеною вище, з отриманням відповідних дериватів R-44e, S-44e.

**(R)-1,1,1-трифторооктан-2-ил *l*-ментилфталат (R-44e).**  $^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  0,67–0,95 (13H, м), 0,95–1,13 (2H, м), 1,14–1,54 (10H, м), 1,58–1,74 (2H, м), 1,74–1,95 (3H, м), 1,96–2,11 (1H, м), 4,8 (1H, тд,  $J_1 = 6,6$  Гц,  $J_2 = 4,2$  Гц), 5,51–5,72 (1H, м), 7,73 (4H, с).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  471 ( $M^+$ ) (9), 333 (79), 315 (30), 149 (100), 138 (90).

**(S)-1,1,1-трифторооктан-2-ил *l*-ментилфталат (S-44e).**  $^1\text{H}$  NMR (200 МГц, ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  0,70–0,94 (12H, м), 0,98–1,22 (3H, м), 1,24–1,57 (10H, м), 1,58–1,73 (2H, м), 1,74–1,97 (3H, м), 1,97–2,11 (1H, м), 4,8 (1H, тд,  $J_1 = 6,6$  Гц,  $J_2 = 4,3$  Гц), 5,50–5,71 (1H, м), 7,73 (4H, с).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  471 ( $M^+$ ) (35), 333 (71), 315 (72), 149 (100), 138 (81).

**Визначення мінімальної визначної концентрації (S)-1,1,1-трифтороктан-2-ола (S-35e) у суміші з (R)-енантімером (R-35e) за методом стандартної домішки.**

Наважку мінорного енантіомеру S-35e ( $m_S=34,46$  мг) доводять до позначки сухим дихлорметаном в аналітичній колбі на 25 мл. Паралельно в три попередньо зважені колби вносять наважки основного енантіомеру (R-35e) ( $m_{R1}=0,2052$  мг,  $m_{R2}=0,1912$  мг,  $m_{R3}=0,2179$  мг). До цих трьох наважок основного енантіомеру додають аліквоти отриманого вище розчину мінорного компонента об'ємом  $v_{S1}=0,373$  мл,  $v_{S2}=0,346$  мл,  $v_{S3}=0,395$  мл. Реакцію дериватизації проводять за загальною методикою.

Отримані розчини аналізували методами ВЕРХ та ГХ. Для аналізу реакційних сумішей відбирали аліквоту 10 мкл і трічі вводили до хроматографа.

Результати аналізу методом ВЕРХ наведені в таблиці 6.1, методом ГХ – в таблиці 6.2. У вказаних таблицях:

$x_i$  – процентний вміст мінорного енантіомеру;  $\bar{x}_i$  – середнє значення отриманих результатів;  $\bar{x}$  – середнє значення середнього;  $n$  – кількість спроб,  $i$  – номер досліду;  $s_{\bar{x}}$  – стандартне відхилення середнього, розраховане за рівнянням [160]:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum(\bar{X} - \bar{X}_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (6.1)$$

$\Delta$  – довірчий інтервал, розрахований за формулою  $\Delta = \pm t \cdot S_{\bar{x}}$  [160], де  $t$  – коефіцієнт Стьюдента ( $t = 4,3$  при кількості ступенів свободи  $f = n - 1 = 2$  с ймовірністю  $P = 0,95$ ).

Таблиця 6.1

## Результати аналізу методом ВЕРХ

№ досліду	$x_i, \%$	$\bar{x}_i, \%$	$\bar{\bar{x}}, \%$	$s_{\bar{x}}$	$\Delta$
1	0,25; 0,24; 0,21	0,23	0,23	0,01	0,23±0,04
2	0,21; 0,25; 0,25	0,24			
3	0,21; 0,23; 0,19	0,21			

Таблиця 6.2

## Результати аналізу методом ГХ

№ досліду	$x_i, \%$	$\bar{x}_i, \%$	$\bar{\bar{x}}, \%$	$s_{\bar{x}}$	$\Delta$
1	0,42; 0,42; 0,42	0,42	0,39	0,05	0,39±0,23
2	0,42; 0,49; 0,49	0,47			
3	0,29; 0,29; 0,28	0,29			

## 6.3 (R)-3,3,3-трифторо-2-гідроксипропанова кислота

**Рацемічна 3,3,3-трифторо-2-гідроксипропанова кислота (38).** До водного розчину NaOH (23,0 гр, 0,576 моль у 57 мл води) по краплях, протягом 1 год. додають 28,63 гр (0,144 моль) кетону **79**, при температурі не вище 20 °С. Реакційну суміш перемішують 3 год., після чього додають 30 % розчин HCl. Органічний шар відокремлюють, водний – екстрагують етилацетатом (3×75 мл). Органічні фракції об'єднують та промивають росолом (2×50 мл), після чього випаровують розчинник досуху. До залишку додають 50 мл гексану та перемішують на холоді 20 хв. Після чього отриману суміш залишають у холодильнику на ніч. Осадок фільтрують, промивають гексаном (2×10 мл), та висушують у вакуумі. Вихід: 13,15 г (63 %) <sup>1</sup>H ЯМР (200 МГц, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  4,56 (1H, кв,  $J = 7,7$  Гц). Гідроксильну та карбоксильну групи не було визначено.



**Синтез 2-(4-бромбензойлокси)-3,3,3-трифторомолочної кислоти.** До охолодженого до 2 °С розчину рацемічної кислоти **38** (1,2 гр, 8,34 ммоль) у 20 мл сухого піридину додаються по краплях на протязі однієї години при температурі 2–5 °С розчин хлороангідриду *n*-бромобензойної кислоти **82** (2,014 гр, 9,18 ммоль) у 10 мл сухого ТГФ та залишають при перемішуванні на ніч. Реакційну суміш виливають порційно на суміш льоду (50 гр) на конц. НСІ (20 гр), екстрагують етилацетатом (3×20 мл), промивають двічі 15 % розчином НСІ та водою. Розчинник випаровують досуха, а залишок кристалізують из суміші етилацетат: гептан (1:3). Вихід 1,62 г (88 %). <sup>1</sup>Н ЯМР (200 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,91 (2H, д, *J* = 8,6 Гц), 7,80 (2H, д, *J* = 8,6 Гц), 6,05 (1H, кв, *J* = 7,5 Гц).

**Дериватизація рацемічної 2-(4-бромобензойлокси)-3,3,3-трифторомолочної кислоти (83) енантімерно чистим (S)-1,1,1-трифтороктан-2-олом (35e).** Суміш кислоти **83** (0,547 гр, 1,67 ммоль), спирту **35e** (0,37 гр, 2,01 ммоль) та ДМАП (20 мг, 0,17 ммоль) у 6 мл сухого дихлорометану охолоджують до температури 5 °С, додають розчин ДЦГК (0,414 гр, 2,01 ммоль) в 3 мл сухого дихлорометану, перемішують протягом ночі при кімнатній температурі, фільтрують скрізь шар силікагелю та випаровують розчинник досуха. Отримують суміш діастереомерів **83** у вигляді жовтого масла (1,4 гр). Мас-спектр (DEP, 70 eV): *m/z* 492 (M<sup>+</sup>).

**Методика дерацемізації 3,3,3-трифторо-2-гідроксипропанової кислоти.** Суміш рацемічної кислоти (7 гр, 50 ммоль) та S-α-метил-бензиламіну (6,4 мл, 50 ммоль) у 90 мл етилацетату попередньо просушеного молекулярними ситами (3Å) нагрівали до 60 °С в інертній атмосфері та витримували при цій температурі 2 години. Розчин повільно охолоджували до 0 °С та залишали на 3 години. Отримані безбарвні кристали фільтрують, до фільтрату додають 7 мл води та залишають на ніч. До отриманого з фільтрату білого осаду додають 50 мл розчин 0,1 М НСІ, після чього екстрагують етилацетатом (3×50 мл). Випаровують розчинник досуха, до залишку додають 20 мл гексану та перемішують на холоді 20 хв. Після чього отриману суміш залишають у холодильнику на ніч. Осадок фільтрують, промивають гексаном (2×10 мл) та висушують у вакуумі. Вихід 32 %. <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, CD<sub>3</sub>OD): δ 4,55 (1H, кв, *J* = 7,8 Гц). Гідроксильну та карбоксильну групи не було визначено.

## 6.4 Синтез цільових хіральных компонентів

### 6.4.1 Діестери *n*-терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалканолів

Дихлороангідрид *n*-терфенілдикарбонової кислоти ( **58**) одержували за методикою [9] і очищували шляхом перекристалізації з SOCl<sub>2</sub> з гарячим фільтруванням. В колбу в атмосфері аргону вносять 70 мл сухого толуолу і 4,48 г (12,6 ммоль, 1,0 екв.) свіжеодержаного дихлороангідриду **58**. Суміш нагрівають до кипіння і при перемішуванні по краплях додають до неї 37,1 г (0,47 моль, 37,2 екв.) сухого піридину, а потім 30,2 ммоль (1,2 екв.) відповідного спирту. Суміш кип'ятять ніч, потім охолоджують, вносять до неї 150 мл води і 50 мл конц. HCl. Органічний шар відокремлюють, водний – екстрагують толуолом (2×50 мл), екстракти об'єднують промивають водою до нейтральної реакції, висушують над безводним Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та випаровують досуха. Залишок у вигляді жовтого масла очищують гарячою екстракцією гептаном у модифікованому екстракторі Сокслета. Екстракт охолоджують і випаровують, отримуючи продукт у вигляді жовтого масла, яке кристалізують з ізопропілового спирту або розділяють шляхом препаративної хроматографії на колонці довжиною 47 см, діаметром 3 см з використанням нерухомої фази - силікагеля, елюент – суміш 40 % дихлорометану у гептані.

**(*R,R*)-біс-(1,1,1-трифторогексан-2-іл)-4,4''-терфенілдикарбоксилат (*R*)-FOTDA-4).** Виділений препаративною хроматографією. Вихід 31 %. Чистота >99,7 % (ВЕРХ, ацетонітрил, 254 нм).

<sup>1</sup>H ЯМР (200 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,18 (4H, д, *J* = 8,1 Гц), 7,74 (4H, д, *J* = 8,1 Гц), 7,74 (4H, с), 5,58 (2H, м), 1,92 (4H, м), 1,35 (8H, м), 0,87 (6H, т, *J* = 6,3 Гц).

**(*R,R*)-біс-(1,1,1-трифторогептан-2-ил)-4,4''-терфенілдикарбоксилат (*R*)-FOTDA-5).** Виділений препаративною хроматографією. Вихід 30 %. Чистота 99,6% (ВЕРХ, ацетонітрил, 254 нм).

<sup>1</sup>H ЯМР (200 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,18 (4H, д, *J* = 8,1 Гц), 7,74 (4H, д, *J* = 8,1 Гц), 7,74 (4H,с), 5,58 (2H,м), 1,92 (4H,секст, *J* = 6,8 Гц), 1,25-1,56 (12H,м), 0,87 (6H,т, *J* = 6,3 Гц).

**(R,R)-біс-(1,1,1-трифторооктан-2-іл)-4,4''-терфенілдикарбоксилат**

**(R-FOTDA-6).** Виділений перекристалізацією з ізопропілового спирту. Вихід 23 %. Чистота >99 % (ВЕРХ, ацетонітрил, 254 нм).  $T_{\text{пл}}$  42,1–42,2 °С.

$^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,17 (4H, д,  $J = 8,2$  Гц), 7,74 (4H, д,  $J = 8,2$  Гц), 7,74 (4H, с), 5,57 (2H, секст,  $J = 6,6$  Гц), 1,90 (4H, д,  $J = 7,1$  Гц), 1,33 (16H, м), 0,86 (6H, т,  $J = 6,3$  Гц).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  650 (100,  $\text{M}^+$ ), 484 (34,6), 467 (45,1), 439 (5,0), 318 (74,1), 228 (34,8), 202 (6,0).

**(S,S)-біс-(1,1,1-трифторооктан-2-іл)-4,4''-терфенілдикарбоксилат (S-FOTDA-6).**

Одержаний перекристалізацією з ізопропілового спирту. Вихід 20 %. Чистота >99 % (ВЕРХ, ацетонітрил, 254 нм).  $T_{\text{пл}}$  42,0–42,3 °С.

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  650 (100,  $\text{M}^+$ ), 484 (34,6).

**(R,R)-біс-(1,1,1-трифторонonan-2-іл)-4,4''-терфенілдикарбоксилат (R-FOTDA-7).**

Аналітично чистий зразок масою 1 г виділений препаративною хроматографією. Чистота >99,5 % (ВЕРХ, ацетонітрил, 254 нм).

$^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,17 (4H, д,  $J = 8,2$  Гц), 7,74 (4H, д,  $J = 8,1$  Гц), 7,74 (4H, с), 5,57 (2H, м), 1,91 (4H, секст,  $J = 6,8$  Гц), 1,24–1,55 (20H, м), 0,86 (6H, т,  $J = 6,2$  Гц).

**(R,R)-біс-(1,1,1-трифторонonan-2-іл)-4,4''-терфенілдикарбоксилат (R-FOTDA-8).**

Аналітично чистий зразок масою 1 г виділений препаративною хроматографією. Чистота >99,5 % (ВЕРХ, ацетонітрил, 254 нм).

$^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,17 (4H, д,  $J = 8,2$  Гц), 7,74 (4H, д,  $J = 8,1$  Гц), 7,74 (4H, с), 5,57 (2H, м), 1,91 (4H, секст,  $J = 6,8$  Гц), 1,24–1,55 (20H, м), 0,86 (6H, т,  $J = 6,2$  Гц).

**біс-(2,2,2-Трифторо-1-*n*-толїлетил)-4,4''-терфенілдикарбоксилат (FOTDA-Ar).**

Виділений препаративною хроматографією. Вихід 8 %. Чистота >99% (ВЕРХ, ацетонітрил, 254 нм).  $T_{\text{пл}}$  58 °С.

$^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,22 (4H, д,  $J = 8,2$  Гц), 7,76 (4H, д,  $J = 8,2$  Гц), 7,75 (4H, с), 7,48 (4H, д,  $J = 7,9$  Гц), 7,25 (4H, д,  $J = 7,9$  Гц), 6,37 (2H, кв,  $J = 7,0$  Гц), 2,38 (6H, с).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  662 ( $\text{M}^+$ ).

#### 6.4.2 Діестери *n*-терфенілдикарбонової кислоти та 1,1,1-трифторалкан-2-іл-2-гідроксипропаноатів

**(S)-бензиллактат (S-70).** Розчин (S)-етиллактату (40 мл, 38,5 г) і *n*-толуолсульфоїкислоти (500 мг) у бензиловому спирті (100 мл) перемішують при 100–110 °С протягом 12 год. у атмосфері аргону, відганяючи етанол, який утворюється в реакції. Реакційну суміш охолоджують, додають до неї 200 мг K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а потім переганяють у вакуумі (12 мм. рт. ст.) з дефлегматором, відбираючи фракцію, що кипить при 142–143 °С. Цю фракцію переганяють вдруге, отримуючи **S-70** у вигляді безбарвної рідини.

Вихід 33 %. Чистота 94 % (GC-MS; головна домішка – дибензиловий етер).

**(S)-1-((бензилоксі)карбоніл)етил-4-бромбензоат (S-71).** До розчину 4-бромо-бензойної кислоти (9,7 г, 48.2 ммоль, 1.1 екв.), (S)-бензоїллактату (**S-70**, 7,8 г, 43,3 ммоль) та ДМАП (590 мг, 4,8 ммоль, 0,11 екв.) у сухому дихлорометані (90 мл) додають по краплях розчин ДЦГК (11,9 г, 57,8 ммоль, 1,3 екв.) у сухому дихлорометані (60 мл) при 0–5 °С при перемішуванні. Суміш перемішують протягом ночі, фільтрують скрізь тонкий шар силікагелю та випаровують розчинники досуха. Залишок екстрагують гарячим гептаном через шар силікагелю, отримують сполуку **S-71**, яку використовують у подальшому без додаткової очистки. Вихід 21,5 г (78 %). Чистота 98 % (ВЕРХ, азеотроп ацетонітрил/вода, 254 нм).

**(S)-1-((бензилоксі)пропіонова кислота (S-72).** У систему, дегазовану та продукту аргонном, у зустрічному струмі аргону вносять 10% Pd/C (1,0 г) і до нього обережно додають свіжеперегнаний *трет*-бутиловий спирт (350 мл) [**УВАГА: зворотнє додавання Pd/C до трет-бутилового спирту приводить до каталізованого паладієм окислення парів спирту киснем повітря, яке викликає загорення!**], а потім (S)-1-((бензилоксі)карбоніл)етил-4-бромбензоат (**S-71**) (21.5 г, 5.9 ммоль) з попередньої стадії і сухий піридин (9,4 г, 11,8 ммоль, 2 екв.). Систему тричі дегазують, продувають воднем і залишають на ніч при перемішуванні в атмосфері водню. Отриману суміш фільтрують через шар *Celite* 450 та виливають на лід з подальшим підкисленням розбавленою HCl. Органічний шар відокремлюють, водний – екстрагують етилацетатом (3×100 мл). Екстракти об'єднують,

промивають розбавленою соляною кислотою, потім водою до нейтральної реакції, висушують над  $\text{CaCl}_2$ , фільтрують від осушувача та випаровують розчинник досуха. До залишку додають гексан та доводять суміш до кипіння, після чого по краплях додають етилацетат у кількості, необхідній для повного розчинення. Осад, що утворюється при охолодженні, відфільтровують та висушують у вакуумі, отримуючи **S-72** у вигляді безбарвної кристалічної речовини.

Вихід 10,3 г. Вихід 64 %.  $T_{\text{top}}$  111–112 ° С. Чистота 97,5 % (ВЕРХ, 70 % ацетонітрил/вода/0,05 % трифторооцтової кислоти, 254 нм).

ЯМР  $^1\text{H}$  (200 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  7,89–8,07 (м, 2H), 7,53–7,85 (м, 2H), 5,19 (к, 1H), 3,66 (с, 1H), 1,57 (д, 3H).

**Загальна методика синтезу естерів (S)-2-(4-бромбензоїлокси)пропіонової кислоти і хіральних вторинних спиртів (Sx-63).** До ізольованого від вологого повітря розчину **S-72** (2,8 г, 10,0 ммоль, 1,1 екв.), відповідного спирту (**R-35д–35к**) або **S-35е**; 9,10 ммоль) і ДМАП (126 мг, 1,0 ммоль, 0,11 екв.) у сухому дихлорометані (20 мл) по краплях, при температурі 0–5 °С та перемішуванні додають розчин ДЦГК (2,5 г, 12,3 ммоль, 1,35 екв.) у сухому дихлорометані (15 мл). Суміш залишають при перемішуванні на ніч, після чого фільтрують скрізь тонкий шар силікагелю та випаровують розчинник досуха. Залишок після випаровування переносять до колонки з силікагелем та екстрагують гарячим гексаном, отримуючи після випаровування розчинника відповідний бромобензоат **Sx-63** у вигляді безбарвного масла, яке далі використовують без додаткового очищення.

**(S)-1-(((R)-1,1,1-трифторогептан-2-ілокси)карбоніл)етил-4-бромобензоат (SR-63д).** Вихід 100%. Чистота 99,4% (ВЕРХ, азеотроп ацетонітрил-вода, 254 нм).

**(S)-1-(((R)-1,1,1-трифторооктан-2-ілокси)карбоніл)етил-4-бромобензоат (SR-63е).** Вихід 100 %. Чистота 99,5% (ВЕРХ, азеотроп ацетонітрил-вода, 254 нм).

**(S)-1-(((S)-1,1,1-трифторооктан-2-ілокси)карбоніл)етил-4-бромобензоат (SS-63е).** Вихід 95 %. Чистота 99,7% (ВЕРХ, азеотроп ацетонітрил-вода, 254 нм).

**(S)-1-(((R)-1,1,1-трифторононан-2-ілокси)карбоніл)етил-4-бромобензоат (SR-63ж).** Вихід 100 %.

**(S)-1-(((R)-1,1,1-трифтородекан-2-ілокси)карбоніл)етил-4-бромобензоат (SR-63з).** Вихід 99 %.

**(S)-1-(((R)-1,1,1-трифтороундекан-2-ілокси)карбоніл)етил-4-бромобензоат (SR-63к).** Вихід 98 %.

**(S)-1-(((R)-1,1,1-трифторододекан-2-ілокси)карбоніл)етил-4-бромобензоат (SR-63і).** Вихід 97 %.

**Кросс-сполучення Судзукі бромобензоатів Sx-63 з 1,4-фенілдиборною кислотою (загальна методика).** Суміш Sx-63 (8,2 ммоль), 1,4-фенілдиборної кислоти (815 мг, 4,9 ммоль, 1,2 екв.), PdCl<sub>2</sub>dppf·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (267 мг, 0,3 ммоль, 0,04 екв.), та SDS (300 мг) у суміші толуола (18 мл), *n*-бутанолу (3 мл) та H<sub>2</sub>O (2 мл) 5 разів дегазують у вакуумі та продувають аргоном при перемішуванні, після чого нагрівають до кипіння із зворотним холодильником, додають до неї продуктивний аргоном розчин NaHCO<sub>3</sub> (690 мг, 49,2 ммоль, 6 екв.) у H<sub>2</sub>O (18 мл). Отриману суміш перемішують при нагріванні із зворотним холодильником протягом 1 год., охолоджують, виливають у вводу (1 л) і підкислюють конц. HCl до pH 1. Органічний шар відокремлюють, водний – екстрагують толуолом (3×20 мл). Екстракти об'єднують, висушують над безводним Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фільтрують та випаровують досуха. Залишок переносять до колонки з силікагелем та екстрагують гарячим толуолом. Екстракт випаровують досуха та перекристалізують з ізопропілового спирту або виділяють препаративною хроматографією на силікагелі, використовуючи як елюент 50 % дихлорометан/гексан.

**bis((S)-1-(((R)-1,1,1-Трифторогептан-2-ілокси)карбоніл)етил)-4,4''-терфеніл-дикарбоксилат (SR-ЛАСТАФ-5).** Виділений перекристалізацією з метанолу. Вихід 32 %. Чистота 99,4 % (ВЕРХ 50 % дихлорометан/гексан, 254 нм).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,18 (д, 4H), 7,74 (д, 8H), 5,37 (м, 4H), 1,80 (м, 4H), 1,69 (д, 6H), 1,25–1,45 (м, 12H), 0,89 (т, 6H).

**bis((S)-1-(((R)-1,1,1-Трифторооктан-2-ілокси)карбоніл)етил)-4,4''-терфеніл-дикарбоксилат (SR-ЛАСТАФ-6).** Виділений препаративною хроматографією. Вихід 25%. Чистота 99,6 % (ВЕРХ 50 % дихлорометан/гексан, 254 нм).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,18 (д, 4H), 7,74 (д, 8H), 5,37 (м, 4H), 1,80 (м, 4H), 1,69 (д, 6H), 1,25–1,45 (м, 16H), 0,89 (т, 6H).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  794 ( $M^+$ , 30).

***bis*((S)-1-(((S)-1,1,1-Трифторооктан-2-ілокси)карбоніл)етил)-4,4''-терфеніл-дикарбоксилат (SS-ЛАСТАФ-6)**. Виділений препаративною хроматографією.

Вихід 23 %. Чистота 99,2 % (ВЕРХ 50 % дихлорометан/гексан, 254 нм).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,17 (д, 4H), 7,75 (д, 8H), 5,37 (м, 4H), 1,80 (м, 4H), 1,69 (д, 6H), 1,26–1,45 (м, 16H), 0,89 (т, 6H).

Мас-спектр (DEP, 70 eV):  $m/z$  794 ( $M^+$ , 46).

***bis*((S)-1-(((R)-1,1,1-Трифторононан-2-ілокси)карбоніл)етил)-4,4''-терфеніл-дикарбоксилат (SR-ЛАСТАФ-7)**. Виділений перекристалізацією з метанолу

Вихід 36 %. Чистота 99,7 % (ВЕРХ 50 % діхлорометан/гексан, 254 нм).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,18 (д, 4H), 7,74 (д, 8H), 5,37 (м, 4H), 1,65–1,83 (м, 10H), 1,25–1,45 (м, 20H), 0,89 (т, 6H).

***bis*((S)-1-(((R)-1,1,1-Трифтородекан-2-ілокси)карбоніл)етил)-4,4''-терфеніл-дикарбоксилат (SR-ЛАСТАФ-8)**. Виділений перекристалізацією з метанолу

Вихід 31 %. Чистота 99,5 % (ВЕРХ 50 % діхлорометан/гексан, 254 нм).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,17 (д, 4H), 7,74 (д, 8H), 5,38 (м, 4H), 1,67–1,85 (м, 10H), 1,25–1,45 (м, 24H), 0,89 (т, 6H).

***bis*((S)-1-(((R)-1,1,1-Трифтороундекан-2-ілокси)карбоніл)етил)-4,4''-терфеніл-дикарбоксилат (SR-ЛАСТАФ-9)**. Виділений перекристалізацією з метанолу

Вихід 25 %. Чистота 99,3 % (ВЕРХ 100 % ацетонітрил, 254 нм).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,18 (д, 4H  $J = 8,2$  Гц), 7,75 (д, 4H  $J = 7,4$  Гц), 7,74 (с, 4H), 5,28–5,37 (м, 4H), 1,67–1,85 (м, 10H), 1,22–1,51 (м, 28H), 0,88 (т, 6H).

***bis*((S)-1-(((R)-1,1,1-Трифторододекан-2-ілокси)карбоніл)етил)-4,4''-терфеніл-дикарбоксилат (SR-ЛАСТАФ-10)**. Аналітично чистий зразок (100 мг)

одержано з 2,00 г (0,0040 моль) вихідного арилброміду **63л** шляхом гарячої екстракції сирового продукту бензолом крізь шар силікагелю і кристалізації залишку після випаровування екстракту з ацетонітрилу до досягнення постійної чистоти 97,8 % (ВЕРХ, ацетонітрил, 254 нм).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.ч.: 8,17 (д, 4H  $J = 8,2$  Гц), 7,76 (д, 4H  $J = 7,4$  Гц), 7,73 (с, 4H), 5,30–5,39 (м, 4H), 1,66–1,83 (м, 10H), 1,20–1,52 (м, 32H), 0,90 (т, 6H).

## Висновки до розділу 6

1. Оптимізація методики похилого падіння світла для вимірювання довжини хвилі максимуму селективного відбиття дозволяє визначати нанорозмірні кроки геликоїда СЕРК матеріалів.

2. Розроблені синтетичні схеми синтезу дозволяють отримувати цільові хиральні дієстри *n*-терфенілдикарбонової кислоти та фторовмісних спиртів с високою хімічною чистотою.

Основні результати цього розділу представлені у публікаціях автора [92, 94, 96, 109, 113, 115, 118]



## ВИСНОВКИ

В роботі розв'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 напіпродуктів 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 трифторометильною. Передача крутного моменту між смектичними шарами може відбуватися двома шляхами: стеричним (завдяки проникненню алкільних ланцюгів у сусідній шар) та за рахунок дипольдипольної 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 до 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 енантімерно 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. Діестери *n*-терфенілдикарбонової кислоти і хіральних 1,1,1-трифтороалкан-2-олів (гомологів  $n\text{-C}_5\text{--C}_9$ ), незважаючи на немезогенну природу, але завдяки анізотрії 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  $\text{SmC}^*$  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  $100 \text{ мкм}^{-1}$ . Ефект є синергічним, кожний з ХК поодинці в таких концентраціях антиклінної фази не дає.

8. Вищі гомологи дієстерів *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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Yang D. Fundamentals of Liquid Crystal Devices, Second edition / D. Yang, S. Wu. – NJ : Wiley, 2014. – 592 p.
2. Tsujimura T. OLED Display Fundamentals and Applications / T. Tsujimura. – NJ : Wiley Series in Display Technology, 2017. – 320 p.
3. Goodby J. W. Ferroelectric Liquid Crystals. Principles, Properties and Applications / J. W. Goodby. – London : Gordon and Breach Science Publishers S. A. – 1991. – 474 p.
4. Чилая Г. С. Оптика и электрооптика хиральных смектических С жидких кристаллов / Г. С. Чилая, В. Г. Чигринов // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163, № 10. – С 28.
5. Srivastava A. K. Ferroelectric liquid crystals: Excellent tool for modern displays and photonics / A. K. Srivastava, V. G. Chigrinov, H. S. Kwok // Journal of the Society for Information Display. – 2015. – Vol. 23. – P. 253–270.
6. Ferroelectric Liquid Crystal / R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller // Journal of Physics Letters (Orsay, Fr.). – 1975. – Vol. 36. – P. 69–71.
7. Clark N. A. Submicrosecond bistable electrooptic switching in liquid crystals / N. A. Clark, S. T. Lagerwall // Applied Physics Letters. – 1980. – Vol. 36. – P. 899–901.
8. Deformed helix ferroelectric liquid crystal display: A new electrooptic mode in ferroelectric smectic C liquid crystals / L. A. Beresnev, V. G. Chigrinov, D. I. Dergachev [et al.] // Liquid Crystals. – 1989. – Vol. 5. – P. 1171–1177.
9. New Chiral Dopant Possessing High Twisting Power / E. P. Pozhidaev, S. I. Torgova, V. M. Molkin [et al.] // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2009. – V. 509. – P. 1042–1050.
10. Manifestation of chiral asymmetry of ferroelectric liquid crystals induced by optically active dipole dopants in a linear electrooptic effect / A. Z. Rabinovich, M. V. Loseva, N. I. Chernova [et al.] // Liquid Crystals. – 1989. – Vol. 6. – P. 533–543.

11. Structure of optically active compounds and ferroelectric properties of liquid crystals / M. Loseva, N. Chernova, A. Rabinovich [et al.] // *Ferroelectrics*. – 1991. – № 114. – P. 357–377.
12. Synthesis and ferroelectric properties of some chiral dopants with a terphenyl central core / N. Chernova, M. Loseva, E. Pozhidaev, N. Korotkova // *Ferroelectrics*. – 1993. – Vol. 138. P. 95–102.
13. Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов / А. С. Сонин. – Москва : Наука, 1983. – 320 с.
14. Buckingham A. D. The addition of optically active compounds to nematic liquid crystals / A. D. Buckingham, G. P. Caesar, M. B. Dunn // *Chem. Phys. Lett.* – 1969. – Vol. 3, № 7. – P. 540–541.
15. Gottarelli G. Induction of cholesteric mesophases in nematic liquid crystals, and correlation of absolute configurations of some chiral oxiranes and thiiranes / G. Gottarelli // *Tetrahedron*. – 1983. – Vol. 39, № 8. – P. 1337–1344.
16. Kuczynski W. Ferroelectric properties of smectic C liquid crystals with induced helical structure / W. Kuczynski, H. Stegemeyer // *Chem. Phys. Lett.* – 1980. – Vol. 70. – P. 123.
17. Dierking I. Textures of Liquid Crystals / I. Dierking. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 218 p.
18. Dierking I. Chiral liquid crystals: Structure, Phases, Effect / I. Dierking // *Symmetry*. – 2014. – Vol. 6. – P. 444–472.
19. Handbook of Liquid Crystals, 8 Volume set / J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato [et al.]. NJ : Wiley, 2014. – 584 p.
20. Coles H. J. Liquid crystal ‘blue phases’ with a wide temperature range / H. J. Coles, M. N. Pivnenko // *Nature*. – 2005. – Vol. 436. – P. 997–1000.

21. Optimized blue-phase liquid crystal for fieldsequential- color displays / Y. Huang, H. Chen, G. Tan [et al.] // *Optical Materials Express*. – 2017. – Vol. 7, № 2. – P. 641–650.
22. A new molecular ordering in helical liquid crystals / J.W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein [et al.] // *Journal of American Chemistry Society*. – 1989. – Vol. 111, № 21. – P. 8119–8125.
23. Dierking I. A review of textures of the TGBA\* phase under different anchoring geometries / I. Dierking, S. T. Lagerwall // *Liquid Crystals*. – 2002. – Vol. 26, № 1. – P. 83–95.
24. Ribeiro A.C. Optical textures in TGBA mesophases / A. C. Ribeiro, H. T. Nguyen, Y. Galerne, D. Guillon // *Liquid Crystals*. – 2002. – Vol. 27, № 1. – P. 27–34.
25. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы / М. В. Лосева, Е. П. Пожидаев, А. З. Рабинович, Н. И. Чернова, А. В. Иващенко // *Итоги науки и техники. Сер. «Физическая химия»*. – 1990. – Т. 3. – С. 1–192.
26. A novel property caused by frustration between ferroelectricity and antiferroelectricity and its application to liquid crystal displays – frustoelectricity and V-shape switching / T. Matsumoto, A. Fukuda, M. Johno [et al.] // *Journal of Material Chemistry*. – 1999. – Vol. 9. – P. 2051–2080.
27. Dahl I. Elastic and flexoelectric properties of chiral smectic-C phase and symmetry considerations on ferroelectric liquid-crystal cells / I. Dahl, S.T. Lagerwall // *Ferroelectrics*. – 1984. – Vol. 58. – P. 215–218.
28. Ferrielectric chiral smectic liquid crystalline phase / H. Takezoe, J. Lee, Y. Ouchi, A. Fukuda // *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. – 1991. – Vol. 202. – P. 85–90.
29. The design, synthesis and structure-property relationships of ferroelectric and antiferroelectric liquid crystal materials / M. Hird, J. W. Goodby, P. Hindmarsh, R. A. Lewis, K. J. Toyne // *Ferroelectrics*. – 2002. – Vol. 276. – P. 219.
30. Пожидаев Е. П. Физические свойства смектической С\* фазы жидких кристаллов и принципы создания жидкокристаллических сегнетоэлектриков с заданными

электрооптическими свойствами : дис. ... докт. физ.-мат. наук : 01.04.07 /  
Пожидаев Евгений Павлович. – Москва, 2005. – 375 с.

31. Takezoe H. Antiferroelectric liquid crystals: Interplay of simplicity and complexity / H. Takezoe, E. Gorecka, M. Čepič // *Reviews of Modern Physics*. – 2010. – Vol. 82. – P. 897.
32. Phases, phase transitions and confinement effects in a series of antiferroelectric liquid crystals / J. P. F. Lagerwall, D. D. Parghi, D. Kruerke [et al.] // *Liquid Crystals*. – 2002. – Vol. 29, № 2. – P. 163–178.
33. On the phase sequence of antiferroelectric liquid crystals and its relation to orientational and translational order / J. P. F. Lagerwall, P. Rudquist, S. T. Lagerwall, F. Giedelmann // *Liquid Crystals*. – 2003. – Vol. 30, № 4. – P. 399–413.
34. Blue phases and twist grain boundary phases (TGBA and TGBC) in a series of fluoro-substituted chiral tolane derivatives / M. H. Li, V. Laux, H. T. Nguyen [et al.] // *Liquid Crystals* – 1997. – Vol. 23, № 3. – P. 389–408.
35. The antiferroelectric TGB phase: textures, field-induced effects and microscopic model / J. G. Meier, P. Rudquist, A. S. Petrenko [et al.] // *Liquid Crystals*. – 2002. – Vol. 29, № 2. – P. 179–189.
36. Becker J. B. Optical measurements on the BP III to isotropic phase transition in highly chiral liquid crystals / J. B. Becker, P. J. Collings // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*. – 1995. – Vol. 265. – P. 163–170.
37. A new series with smectic blue phases and SmC\*–BPSm<sub>2</sub> direct transition / C. D. Cruz, E. Grelet, J. C. Rouillon [et al.] // *Liquid Crystals*. – 2001. – Vol. 28, № 9. – P. 1415–1423.
38. Grellet E. A chiral material with a new phase sequence: twist grain boundary smectic C phase-smectic blue phases / E. Grellet, B. Pansu, H. T. Nguyen // *Liquid Crystals*. – 2001. – Vol. 28, № 7. – P. 1121–1125.
39. Berreman D.W. Twisted smectic C phase: Unique optical properties / D. W. Berreman // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1973. – Vol. 22. – P. 175–184.

40. Hori K. Angular dependence of selective reflection from the chiral smectic C phase / K. Hori // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1982. – Vol. 82. – P. 13–17.
41. Jeu W. H. *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals* / W. H. de Jeu, G. Vertogen. – Berlin : Springer, 1988. – 384 p.
42. Pelzl G. Birefringence and phase transitions in liquid crystals / G. Pelzl, A. Hauser // *Phase Transitions: A Multinational Journal.* – 1991. – Vol. 37. – P. 33–62.
43. Lagerwall S. T. *Ferroelectric Liquid Crystals* / *Handbook of liquid crystals, Second Edition.* S. T. Lagerwall; Edited by J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato [et al.]. – NJ: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2014. – Vol. 4. – 779 p.
44. База даних LiqCryst. – // URL: [http://www.lci-publisher.com/index.php?c=product\\_liqcryst](http://www.lci-publisher.com/index.php?c=product_liqcryst).
45. Investigation of the helix unwinding process in thick freely suspended smectic films / A. Dahlgren, M. Buiydas, F. Gouda [et al.] // *Liquid Crystals.* – 1998. – Vol. 25, № 5. – P. 553–560.
46. An influence of the fluorosubstitution and the spacer length on the phase transitions and helical pitch value in high tilted antiferroelectric esters, *Molecular crystals and liquid crystals* / W. Rejmer, M. Żurowska, R. Dąbrowski [et al.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* – 2009. – Vol. 509, №1. – P. 195/[937]–205/[947].
47. Индуцированный хиральный смектичекий-С жидкий кристалл с коротким шагом спирали / Г. Ш. Петриашвили, М. Н. Аронишидзе, А. А. Хатиашвили [та ін.] // *Кристаллография.* – 1997. – Т. 42, № 3. – С. 499–501.
48. Degenerasy lifting to thermal fluctuations around the frustration point between actclinic antiferroelectric  $SmC_A^*$  and synclinic ferroelectric  $SmC^*$  / K. L. Sandhya, A. D. L. Chandani, A. Fukuda [et al.] // *Physical Review E.* – 2013. – Vol. 87. – P. 012502.
49. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы / С. Чандрасекар. пер. с англ. – Л. Г. Шалтыка. – Москва : Мир, 1980. – 344 с.



50. Podolsky D. Simple method for accurate measurement of the cholesteric pitch using a “stripe-wedge” Grandjean-Cano cell / D. Podolsky, O. Banji, P. Rudquist // *Liquid Crystals*. – 2008. – Vol. 35, № 7. – P. 789–791.
51. Brunet M. Periodic structures in smectic C\*–pitch and unwinding lines / M. Brunet, N. Isaert // *Ferroelectrics*. – 1988. – Vol. 84, № 1. – P. 25–52.
52. Helicity of SmC\* $\alpha$  phase / V. Laux, N. Isaert, H. T. Nguyen [et al.] // *Ferroelectrics*. – 1996. – Vol. 179. – P. 25–31.
53. Polymer-induced improvements in ferroelectric liquid crystal / R. Manohar, A. K. Misra, A. K. Srivastava // *Polymer Composites*. – 2010. – Vol. 31. – P. 1776–1781.
54. Lagerwall S. T. Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals / S. T. Lagerwall // *Ferroelectrics*. – 2004. – Vol. 301. – P. 15–45.
55. Chigrinov V. G. *Liquid Crystal Devices: Physics and Applications* / V. G. Chigrinov. – Boston–London : Artech-House, 1999. – 366 p.
56. Lagerwall S. T. *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals* / S. T. Lagerwall. – Germany : WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999. – P. 241–257.
57. Free J. / *Electronic Newsfront* / J. Free // *Popular Science*. – 1992. – Vol. 240. – P. 32–36.
58. Takezoe H. Polar liquid crystals – ferro, antiferro, banana, and columnar / H. Takezoe. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2017. – Vol. 646. – P. 46–65.
59. Rudquist P. *Smectic LCD Modes* / *Handbook of Visual Display Technology*. P. Rudquist; Edited by J. Chen, W. Cranton, Mark Fihn: Springer International Publishing Switzerland. – 2016. – 3564 p.
60. Электрооптический эффект в сегнетоэлектрическом жидком кристалле с малым шагом геликоида и высокой величиной спонтанной поляризации / Л. А. Береснев, Л. М. Блинов, Д. И. Дергачёв, С. Б. Кондратьев // *Письма в ЖЭТФ*. – 1987. – Т. 46, № 8. – С. 28–330.

61. Beresnev L. A. Electro-optical response of a thin layers of a ferroelectric liquid crystal with a small pitch and high spontaneous polarization / L. A. Beresnev, L. M. Blinov, D. I. Dergachev // *Ferroelectrics*. – 1988. – Vol. 85. – P. 173–186.
62. Polarization-gratings approach to deformed-helix ferroelectric liquid crystals with subwavelength pitch / A. D. Kiselev, E. P. Pozhidaev, V. G. Chigrinov, H. S. Kwok. // *Phys. Rev. E*. – 2011. – № 83. – P. 031703.
63. Orientational Kerr effect and phase modulation of light in deformed-helix ferroelectric liquid crystals with subwavelength pitch / E. P. Pozhidaev, A. D. Kiselev, A. K. Srivastava [et al.] // *Physical review E*. – 2013. – Vol. 87. – P. 052502-1–052502-8.
64. Enhanced orientational Kerr effect in vertically aligned deformed helix ferroelectric liquid crystals / E. P. Pozhidaev, A. K. Srivastava, A. D. Kiselev [et al.] // *Optics Letters*. – 2014. – Vol. 39, № 10. – P. 2900–2903.
65. Electrically controlled birefringence colours in deformed helix ferroelectric liquid crystals / G. Hegde, P. Xu, E. Pozhidaev [et al.] // *Liquid Crystals* – 2008. – Vol. 35, № 9. – P. 1137–1144.
66. Zschke H. Synthese niedrigschmelzender kristallin-flüssiger Heterocyclen. I 5-*n*-Alkyl-2-(4-*n*-alkoxy-phenyl)-pyrimidine / H. Zschke // *J. Prakt. Chem.* – 1975. – B. 317, H. 4. – S. 617–630.
67. Pat. 0293763A2 EP Smectic liquid crystal mixture / T. Kanetsugu, I. Mitsuyoshi, T. Fusayuki, K. Makoto, F. Kenji. – URL : <https://worldwide.espacenet.com>.
68. Pat. 3919104 DE Fluorphenylpyrimidine / A. Wachtler, H.M. Kompter, E. Poetsch, T. Geelhaar. – URL: <https://patentswamp.de/patent/DE3919104.html>
69. Pat. 4118279 DE / A. Wachtler, E. Poetsch, T. Geelhaar, H. M. Kompter, R. Hittich. – URL: <https://patentswamp.de/patent/DE4118279.html>
70. Hird M. / *Ferroelectricity in liquid crystals – materials, properties and applications* / M. Hird // *Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 38. – P. 1467.

71. Pat. EP1039329 (A3). Liquid crystal composition / Y. Yasue, J. Masahiro, Y. Tomoyuki, M. Takahiro. – URL : <https://worldwide.espacenet.com>.
72. New ferroelectric liquid crystalline materials with an azo group in the molecular core / M. Kašpar, A. Bubnov, V. Hamplová [et al.] // *Liquid Crystals*. – 2004. – Vol. 31 – P. 821–830.
73. Design of advanced multicomponent ferroelectric liquid crystalline mixtures with submicrometre helical pitch / K. Kurp, M. Czerwiński, M. Tykarska, A. Bubnov // *Liquid Crystals*. – 2017. – Vol. 44 – P. 748–756.
74. New ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals studied by complementary methods / J. Fitas, A. Dłubacz, P. Fryń [et al.] // *Liquid Crystals*. – 2017. – Vol. 38 – P. 566–576.
75. Design of polar self-assembling lactic acid derivatives possessing submicrometre helical pitch / A. Bubnov, M. Cherviński, T. V. Jurkovičová, W. A. Piecek // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 9 – P. 333–341.
76. Dielectric method for determining the rotational viscosity in thick samples of ferroelectric chiral smectic-C\* liquid crystals / A. Levstik, Z. Kutnjak, C. Filipic [et al.] // *Physical Review A*. – 1990. – Vol. 42, № 4. – P. 2204–2210.
77. Chiral Organic Compounds in Liquid Crystal Systems with Induced Helical Structure / L. Kutulya, V. Vashchenko, G. Semenkov [et al.] // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. Sect. A*. – 2001. – № 361. – P. 125–134.
78. Кривошей А. И. Хиральные арилиденпроизводные 3-метилциклогексанона: синтез, строение, мезоморфизм и поведение в жидкокристаллических системах: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Александр Игоревич Кривошей – Харьков, 2004. – 162 с.
79. Vill V. Helical twisting power of carbohydrate derivatives / V. Vill, F. Fischer, J. Thiem // *Zeitschrift fuer Naturforschung, A: Physical Sciences*. – 1988. – Vol. 43, № 12. – P. 1119–1125.

80. Hird M. Fluorinated liquid crystals – properties and applications / M. Hird // Chemical Society Review. – 2007. – Vol. 36. – P. 2070–2095.
81. Pat. 5231528 US. Ferroelectric liquid crystal components having high spontaneous polarization and low helical pitch / Escher C., Hemmerling W., Illian G., Harada T., Murakami M. – URL: <http://www.freepatentsonline.com>.
82. Ferroelectric Liquid Crystal Induced by Atropisomeric Dopants: Dependence of the Polarization Power on the Core Structure of the Smectic C Host / D. Vizitiu, C. Lazar, B. J. Halden, R. P. Lemieux // Journal of the American chemical society. – 1999. – Vol. 121. – P. 8229–8236.
83. Lemieux R. P. Chirality Transfer in Ferroelectric Liquid Crystals / R. P. Lemieux // Accounts of Chemical Research. – 2001. – Vol. 34. – P. 845–853.
84. Ferroelectric Liquid Crystal Induced by Atropisomeric Dopants: Dependence of the Polarization Power on the Nature of the Symmetry-Breaking Groups / D. Vizitiu, C. Lazar, J. P. Radke [et al.] // Chem. Mat. – 2001. – Vol. 13. – P. 1692–1699.
85. Strong helical structures produced by dimeric liquid crystals possessing the chiral centre in the central region of the molecular structure / I. Nishiyama, H. Ishizuka, A. Yoshizawa // Ferroelectrics. – 1993. – Vol. 147, № 1. – P. 193–204.
86. Yoshizawa A. Amplification of the twisting power by modification of the chiral spacer in a smectic liquid-crystalline phase / A. Yoshizawa // Ferroelectrics. – 1998. – Vol. 214. – P. 67–74.
87. Helicoid-Stabilized Tristable Switching in Ferroelectric Liquid Crystal Mixtures with Ultrashort Pitch / K. Itoh, Y. Takanishi, J. Yokoyama [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 1997. – Vol. 36. – P. L784.
88. Trifluoromethylated pyranose derivatives as the chiral dopant for ferroelectric liquid crystals / K. Itoh, M. Takeda, M. Namekawa [et al.] // Ferroelectrics. – 1993. – Vol. 148. – P. 85–102.
89. Pat. 5539555A US. High contrast distorted helix effect electro-optic devices and tight ferroelectric pitch ferroelectric liquid crystal compositions useful therein /

Wand M. D., Escher C., Handschy M. A., Vohra R. T. – URL: <http://www.freepatentsonline.com>.

90. Кутуля Л. А. Хиральные  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные карбонильные соединения в жидкокристаллических системах с индуцированной спиральной структурой : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.03 / Лидия Анатолиевна Кутуля. – Харьков, 1992. – 461 с.
91. Ващенко В. В. Стереохимия реакций енолятов п-ментан-3-онов и их 2-арилденпроизводных с электрофильными реагентами : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Валерий Владимирович Ващенко. – Харьков, 1997. – 150 с.
92. 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 [et al.] // Journal of Molecular Liquids. — 2019. — Vol. 281. — P. 185–196.
93. Relationship between flexoelectricity and helical pitch in ferroelectric liquid crystal mixtures containing host achiral compounds and chiral dopants / Y. Takanishi, J. Yokoyama, K. Ishikawa [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 38. – P. 580–582.
94. Ultrashort helix pitch antiferroelectric liquid crystals based on chiral esters of terphenyldicarboxylic acid / E. P. Pozhidaev, V. V. Vashchenko, V. V. Mikhailenko [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – Vol. 4, № 4. – P. 10339–10339.
95. Walba D. M. Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids / D. M. Walba. : JAI Press, 1991. – P. 173–235.
96. 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 [et al.] // Tetrahedron Lett. – 2015. – Vol. 56. – P. 5956–5959.
97. Hiyama T. Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications / T. Hiyama; Yamamoto H. – Berlin : Springer-Verlag, 2000. – 365 p.

98. Selective GlyT1 Inhibitors: Discovery of [4-(3-Fluoro-5-trifluoromethylpyridin-2-yl)piperazin-1-yl][5-methanesulfonyl-2-((S)-2,2,2-trifluoro-1-methylethoxy)phenyl]-methanone (RG1678), a Promising Novel Medicine to Treat Schizophrenia / E. Pinard, A. Alanine, D. Alberati [et al.] // *J. Med. Chem.* – 2010. – Vol. 53. – P. 4603-4614.
99. Helical twisting power of three-ring chiral molecules and polymerization in cholesteric electrolyte solutions / H. Hayashi, A. Wang, K. Kawabata, H. Goto // *Mater. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 137. – P. 816–824.
100. Selective reductions. 53. Asymmetric reduction of  $\alpha$ -fluoromethyl ketones with *B*-chlorodiisopinocampheylborane and *B*-isopinocampheyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane. Combined electronic and steric contributions to the enantiocontrol process / P. V. Ramachandran, A. V. Teodorovic, B. Gong, H. C. Brown // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 1994. – Vol. 5. – P. 1075.
101. Highly efficient synthetic method of optically active 1,1,1-trifluoro-2-alkanols by enzymatic hydrolysis of the corresponding 2-chloroacetates / T. Yonezawa, Y. Sakamoto, K. Nogawa [et al.] // *Chem. Lett.* – 1996. – Vol. 25, № 10. – P. 855–856.
102. Study for the determination of the absolute configuration of fluoromethylated secondary alcohols by the modified Mosher method / L. Xiao, T. Yamazaki, T. Kitazume [et al.] // *J. Fluor. Chem.* – 1997. – Vol. 84. – P. 19–23.
103. Ногради М. Стереохимия: Основные понятия и приложения / М. Ногради. – Москва : Мир, 1984. – 391 с.
104. Enantioselectivity of *Candida antarctica* lipase for some synthetic substrates including aliphatic secondary alcohols / T. Ohtani, H. Nakatsukasa, M. Kamezawa [et al.] // *J. Mol. Catalysis B: Enzymatic.* – 1998. – Vol. 4. – P. 53–60.
105. Kubota T. Application of (S)-trifluorolactic acid for chiral derivatizing agent / T. Kubota, J. Kanega, T. Katagiri // *J. Fluor. Chem.* – 1999. – Vol. 97. – P. 213–221.
106. Olefin Metathesis–Iodoetherification–Dehydroiodination Strategy for Spiroketal Subunits of Polyether Antibiotics / A. Kurissery, D. Darrin, J. Li [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2009. – Vol. 74, № 20. – P. 7774–7780.

107. Resolution of ortho- and meta-substituted 1-phenylethylamines with isopropylidene glycerol hydrogen phthalate / M. Pallavicini, E. Valoti, L. Villa, O. Picolo. // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2001. – Vol. 12. – P. 1071–1075.
108. Maywald M. Chromatography-free enzymatic kinetic resolution of secondary alcohols / M. Maywald, A. Pfaltz // *Synthesis*. – 2009. – Vol. 21. – P. 3654–3660.
109. Пат. 113594 Україна. Спосіб визначення енантімерної 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..
110. Hassner A. / Direct room temperature esterification of carboxylic acids / A. Hassner, V. Alexanian // *Tetrahedron Lett.* – 1978. – Vol. 19, № 46. – P. 4475–4478.
111. Neises B. / Simple method of esterification of carboxylic acids / B. Neises, W. Steglich. // *Angew. Chem. Int. Ed. En.* – 1978. – Vol. 17. – P. 522–523.
112. Cambell K. N. / The preparation and some reactions of 1,1,1-trifluoroalkenes / K. N. Cambell, J. O. Knobloch, B. K. Cambell. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – Vol. 72. – P. 4380-4383.
113. Пат. 113595 Україна. Спосіб одержання енантімерних 1,1,1-трифторометилалкан-2-олів з високою енантімерною 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.
114. Unusual reactions of Grignard reagents toward fluoroalkylated esters / T. Yamazaki, T. Terajima, T. Kawasaki-Taskasuka // *Tetrahedron*. – 2008. – Vol. 64. – P. 2419–2424.
115. Vashchenko 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 // 25<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, 29 June – 4 July 2014 : abstr. – Dublin, 2014. – P. 104.

116. Nonenzymatic kinetic resolution of racemic 2,2,2-trifluoro-1-aryl ethanol via enantioselective acylation / Q. Xu, H. Zhou, X. Geng, P. Chen // *Tetrahedron*. – 2009. – Vol. 65. – P. 2232–2238.
117. Cambell T. W. / Dicarboxylation of terphenyl. / T. W. Cambel // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – Vol. 82. – P. 3126–3128.
118. Chiral trifluoromethylalkyl esters of terphenyldicarboxylic acid – highly effective components for short-pitch FLC mixtures / V.V. Mikhailenko, A.I. Krivoshey, E.P. Pozhidaev [et al.] // 16<sup>th</sup> International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, 4–7 December 2017 : abstr. – Hong Kong, 2017. – P. 64.
119. Williams T. M. dl-Isoserine and related compounds / T. M. Williams, R. Crumbie, H. S. Mosher // *J. Org. Chem.* – 1985. – Vol. 50. – P. 91–97.
120. Arumugam P. A Mild, Efficient, and inexpensive protocol for the selective deprotection of TBDMS ethers using KHSO<sub>4</sub> / P. Arumugam, G. Karthikeyan, P. T. Perumal // *Chem Lett*. – 2004. – Vol. 33, № 9. – P. 1146–1147.
121. Palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling reaction in a microemulsion / V. Vashchenko, A. Krivoshey, I. Knyazeva [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – Vol. 49, № 9. – P. 1445–1449.
122. Phase diagrams of liquid crystalline systems with a smectic C phase / J. Narkevich, A. Rabinovich, N. Chernova [et al.] // *Ferroelectrics*. – 1991. – № 114. – P. 385–399.
123. Control of free volume through size exclusion in the formation of smectic C phases for display applications / R. J. Mandle, E. J. Davis, J. P. Sarju [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. – 2015. – Vol. 3. – P. 4333–4344.
124. 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.



125. Induced helical nanostructures in ferroelectric liquid crystals / V. Mikhailenko, E. Popova, S. Gamzaeva, E. Pozhidaev, V. Vashchenko // Nanotechnology and nanomaterials NANO-2016 : 4<sup>th</sup> International research and practice conference, 24–27 August 2016 : abstr. – Lviv, 2016. – P. 103.
126. Школьнікова Н. І. Закономерности температурного изменения шага спирали, индуцированной в нематических жидких кристаллах хиральными арилиденпроизводными некоторых аминов и (+)-изоментона : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / Наталья Ивановна Школьнікова. – Харьков.– 2003. – 139 с.
127. Song J. K. Dynamic Mechanism of the Ferroelectric to Antiferroelectric Phase Transition in Chiral Smectic Liquid Crystals / J. K Song, A. Fukuda, J. K. Vij // Phys. Rev. Let. – 2008. – № 101. – P. 09781-1–09781-4.
128. Yoshizawa A. Interlayer Correlation in Smectic Phases Induced by Chiral Twin Molecules / A. Yoshizawa, I. Nishiyama // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1995. – Vol. 260. – P. 403.
129. Tykarska M. The Influence of the Concentration of Fluoro- and Cyanoterminated Compounds on the Induction of Antiferroelectric Phase and on Helical Pitch / M. Tykarska, K. Garbat, W. Rejmer / Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – Vol. 547. – P. 65/[1755]–73/[1763].
130. Pozhidaev E. Phase modulation and ellipticity of the light transmitted through a smectic C\* layer with short helix pitch / E. Pozhidaev, S. Torgova, M. Minchenko [et al.] // Liq. Cryst. – 2010. – Vol. 37. – P. 1067–1069.
131. Effect of alkyl chain length of chiral dopants on rotational viscosity of FLC mixtures / I. Nishiyama, A. Yokoyama, M. Fukumasa [et al.] // Jap. J. Appl. Phys. – 1989. – № 28. – P. L1851–L1855.
132. Different effects of alkyl chain length on rotational viscosity in two types of FLC mixtures / I. Nishiyama, N. Shiratori, M. Fukumasa [et al.] // Jap. J. Appl. Phys. – 1990. – № 29. – P. L326–L329.

133. Advances in ferroelectric liquid crystals for high-speed spatial-light modulators / A. L. Andreev, N. I. Chernova, I. N. Kompanets [et al.] // Proc. SPIE. – 1993. – Vol. 2051. – P. 212.
134. Ferroelectric liquid crystals induced by atropisomeric dopants: Dependence of the polarization power on the core structure of the smectic *C* host / D. Vizitiu, C. Lazar, B. J. Halden, R. P. Lemieux // J. Am. Chem. Soc. – Vol. 121, № 36. – P. 8229–8236.
135. Pandey M. B. Advanced Energy Materials / M. B. Pandey, R. Dabrowski, R. Dhar ed. A. Tiwari and S. Valyukh.: WILEY–Scrivener, 2014. – 431 p.
136. Dierking I. A Review of polymer-stabilized ferroelectric liquid crystals / I. Dierking // Materials. – 2014. – № 7. – P. 3568–3587.
137. Pandey M. B. Dielectric and electro-optical properties of antiferroelectric liquid crystalline materials / M. B. Pandey, R. Verma, R. Dhar // Israel Journal of Chemistry. – 2012. – № 52. – P. 895–907.
138. Rudquist P. Orthoconic antiferroelectric liquid crystals / P. Rudquist // Liquid Crystals. – 2013. – Vol. 40. – P. 1678–1697.
139. Ferroelectric liquid crystal display using tristable switching / Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 29. – P. 1757–1764.
140. Full-color antiferroelectric liquid crystal display / N. Yamamoto, N. Koshoubu, K. Mori [et al.] // Ferroelectrics. – 1993. – Vol. 149. – P. 295–304.
141. Ultrafast AFLC passive display for true 3D images / M. A. Geday, D. Poudereux, L. Crespo [et al.] // Ferroelectrics. – 2016. – Vol. 495. – P. 158–166.
142. Wakita N. Shock-problem free flcds and mechanism of alignment destruction by mechanical shock / N. Wakita, T. Uemoda, H. Ohnishi // Ferroelectrics. – 1993. – Vol. 149. – P. 229–238.
143. Darrall R. A Organic fluorides. Part IX. The formation and resolution of  $\alpha$ -hydroxy- $\alpha$ -trifluoromethyl-propionic acid / R. A. Darrall, F. Smith, J. C. Tatlow // J. Chem. Soc. – 1951. – P. 2329–2332.

144. Bussche-Hünnefeld C. V. D. Ergiebige Herstellung von (*R*)- und (*S*)-3,3,3-Trifluormilchsäure und von (*R*)- und (*S*)-(Trifluormethyl)oxiran / C. V. D. Bussche-Hünnefeld, C. Cescato, D. Seebach // Chem. Ber. – 1992. – № 125. – P. 2795–2802.
145. Lermontov S. A. Uncatalyzed Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of trifluoromethyl carbonyl compounds by high-temperature secondary alcohols / S. A. Lermontov, S. V. Shkavrov, N. V. Kuryleva // Journal of fluorine chemistry. – 2003. – № 121. – P. 223–225.
146. Synthetic application of 3,3-dichloro-1,1,1-trifluoroacetone (DCTFA) and 3,3,3-trichloro-1,1,1-trifluoroacetone (TCTFA) for trifluorolactic acid derivatives / I. Ishii, M. Kanai, M. Yasumoto [et al.] // Journal of fluorine chemistry. – 2004. – № 125. – P. 567–571.
147. Pat. JP 2006232726 A 20060907 Efficient optical resolution of trifluorolactic acid / A. Ishii, M. Yasumoto, H. Tsuruta, N. Inomiya, T. Otsuka. – URL : <https://worldwide.espacenet.com>.
148. Self-disproportionation of enantiomers of isopropyl 3,3,3-(trifluoro)lactate via sublimation: Sublimation rates vs. enantiomeric composition / M. Yasumoto, H. Ueki, T. Ono [et al.] // Journal of fluorine chemistry. – 2010. – № 131. – P. 535–539.
149. Ramachandran P.V. Chiral synthesis via organoboranes. 40. Selective reductions. 55. A simple one-pot synthesis of the enantiomers of (trifluoromethyl)oxirane. A general synthesis in high optical purities of  $\alpha$ -trifluoromethyl secondary alcohols via the ringcleavage reactions of the epoxide / P. V. Ramachandran, B. Gong, H. C. Brown // J. Org. Chem. – 1995. – № 60. – P. 41–46.
150. Katadiri T. Synthesis of Trifluorolactic acid from 1,1-epoxy-3,3,3-trifluoropropane. – One pot Tandem ring opening-oxidation reaction of epoxide / T. Katagiri, F. Obara, S. Toda, K. Furuhashi // Synlett. – 1994. – № 07. – P. 507–508.
151. Enantioselective synthesis of 1,1,1-trifluoroalkan-2-ols by ruthenium-catalyzed hydrogenation / Y. Kuroki, D. Asada, Y. Sakamaki, K. Iseki // Tetrahedron Lett. – 2008. – Vol. 41. – P. 4603–4607.

152. Pat. WO 2015005341 A1 20150115 Method for manufacturing optically active fluorolactic acid derivative / Sawai N., Ishii S., Nishii T. [et al.] – URL : <https://worldwide.espacenet.com>.
153. McBee E. T. The preparation and properties of 3,3,3-trifluoro-1,2-epoxypropane / E. T. McBee, T. M. Burton // Journal of American Chemical Society. – 1952. – Vol. 74. – P. 3022–3023.
154. Preparation of trifluorolactic aldehyde / T. Katagiri, K. Kurose, N. Shimokawa [et al.] // Tetrahedron. – 1999. – № 55. – P. 9163–9170.
155. Fortes C. C. Synthesis of carboxylic acids and their methyl esters from alkyl phenyl sulphides / C. C. Fortes, H. C. Fortes, D. C. R. G. Gonsalves // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1982. – P. 857–858.
156. Lermontov S. A. Uncatalyzed Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of trifluoromethyl carbonyl compounds by high-temperature secondary alcohols / S. A. Lermontov, S. V. Shkavrov, N. V. Kuryleva // Journal of fluorine chemistry. – 2003. – Vol. 121. – P. 223–225.
157. Tandem crystallization strategies for resolution of 3,3,3-trifluorolactic acid [CF<sub>3</sub>CH(OH)COOH] by chiral benzylamines / L. W.-Y. Wong, E. V. Vashchenko, Y. Zhao [et al.] // Chirality. – 2019. – Vol. 31, № 11. – P. 979–991.
158. Gottlieb H. E. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities / H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman // J. Org. Chem. – 1997. – Vol. 62. – P. 7512.
159. Asymmetric rhodium carbene insertion into the Si-H bond: identification of new dirhodium(II) carboxylate catalysts using parallel synthesis techniques / R. Buck, L. Ferris, D. Haigh [et al.] // Tetrahedron: Asymmetry. – 2003. – № 14. – P. 791–816.
160. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель; пер. с нем. Л. Н. Петрова. – Москва : Мир, 1994. – 268 С.

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:**

*Публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз*

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, L. Shi, 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: trifluoromethyl-alkyl 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 3,3,3-trifluorolactic acid [CF<sub>3</sub>CH(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 прийнято участь у підготовці статті до друку.*

#### **Патенти України:**

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 // 25<sup>th</sup> 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 хіральных 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 // Nanotechnology and nanomaterials NANO-2016 : 4<sup>th</sup> International research and practice conference, 24–27 August 2016 : abstr. – Lviv, 2016. – P. 103.

*Здобувачем виконано синтез описаних в роботі сполук, досліджено закручуючу здатність нових хіральных компонентів СЕРК та фазові властивості композиції на основі описаних хіральных компонентів.*

10. Chiral trifluoromethylalkyl esters of terphenyldicarboxylic acid – highly effective components for short-pitch FLC mixtures / **V. V. Mikhailenko**, A. I. Krivoshey, E. P. Pozhidaev, E. V. Popova, A. P. Fedoryako, V. G. Chigrinov, H. S. Kwok, V. V. Vashchenko // 16<sup>th</sup> International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, 4–7 December 2017 : abstr. – Hong Kong, 2017. – P. 64.

*Здобувачем виконано синтез описаних в роботі хіральных сполук, досліджено їх закручуючу здатність СЕРК та фазові властивості композиції на їх основі, прийнято участь у узагальненні результатів.*