

УДК 544.25

ХИРАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ НАНОГЛИНЫ, ЛЕГИРОВАННОЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИЛуговский А. П.¹, Мицкевич Е. Д.², Гурский А. Л.², Луговский А. А.²,
Лапаник В. И.¹, Тимофеев С. В.¹¹НИУ «Институт прикладной физический проблем имени А. Н. Севченко» БГУ²Учреждение БГУ «Республиканский центр проблем человека»

Минск, Республика Беларусь

Аннотация. В данной работе рассматривается добавление к нематическим и ферроэлектрическим жидким кристаллам наночастиц монтмориллонита, модифицированных четвертичной аммониевой солью, содержащей хиральные моно- и биарильные единицы, благотворно влияет на их свойства. Четвертичные аммониевые соли были приготовлены из легкодоступных ароматических гидроксикислот, хиральных спиртов и третичного амина.

Ключевые слова: жидкокристаллические соединения, монтмориллонит, нанокompозит; реакция Мицунобу.

CHIRAL ADDITIVES FOR LIQUID CRYSTAL MATRIXES BASED ON NANO-CLAY DOPED WITH QUATERNARY AMMONIUM SALTSLugovski A.¹, Mitskevich E.², Hurski A.², Lugovski A.², Lapanik V.², Timofeev S.²¹A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems²Republican Scientific Center for Human Issues of Belarusian State University

Minsk, Republic of Belarus

Abstract. In this work reported about additives of montmorillonite nanoparticles modified by a quaternary ammonium salt bearing chiral mono- and biaryl unit to nematic and ferroelectric liquid crystals have a beneficial effect on their properties. The quaternary ammonium salts were prepared from easily available aromatic hydroxyacids, chiral alcohols and a tertiary amine.

Keywords: liquid-crystalline compounds; montmorillonite, nanocomposite, Mitsunobu reaction.

Адрес для переписки: Мицкевич А. Д., ул. Академика Курчатова 7, г. Минск 220045, Республика Беларусь
e-mail: fcfv12@gmail.com

Цель и предпосылки. Нанометровые композиты, состоящие из неорганических и органических соединений, привлекают интерес исследователей благодаря уникальным свойствам. Физические и электрооптические характеристики жидких кристаллов могут быть изменены путем добавления наночастиц [1]. Обладая большой площадью поверхности, высокой катионообменной емкостью и недорогой, монтмориллонитовая глина стала ключевым материалом, используемым для армирования систем жидких кристалл/глина [2]. Сообщалось, что добавление монтмориллонита, модифицированного четвертичным аммонием, в жидкие кристаллы благоприятно сказывается на характеристиках полученного материала [3]. Учитывая, что введение молекулярной хиральности в жидкие кристаллы является еще одним важным инструментом для получения продуктов с уникальными свойствами [4], мы синтезировали хиральные соли четвертичного аммония 7, модифицировали этими соединениями монтмориллонитовую глину и исследовали основные характеристики нематических и ферроэлектрических жидких кристаллов, допированных наночастицами.

Результаты и обсуждение. Синтез четвертичных аммониевых солей 7а-с, необходимых для модификации наночастиц, начинали с коммерческой

4-гидрокси-4-дифенилкарбоновой кислоты (1) или этил 4-гидроксibenзоата (8) представлен на рисунке. Сначала гидроксикислоту 1 этерифицировали *n*-бутанолом, а полученный эфир 2 вовлекали в реакцию Мицунобу с хиральными спиртами 3а и 3б. Восстановление сложноэфирной группы в 4а-б с помощью LiAlH₄ позволило получить бензиловые спирты 5а-б. Гидроксильная группа в 5а была преобразована в бромид реакцией с PBr₃, а 5б был преобразован в бромид 6б реакцией с HBr в уксусной кислоте при 80°С. Наконец, были получены целевые четвертичные аммониевые соли 7а-б путем нагревания бромидов 6а-б и додецилдиметиламина в бутаноне. Продукт 7с был синтезирован в соответствии с той же последовательностью шагов, что и для получения 7б, начиная с гидроксифира 8. Железистый допированный монтмориллонит был получен добавлением ацетонового раствора солей 5–7 к суспензии глины в воде.

В то время как монтмориллонит, допированный 7а и 7с, не оказывал влияния на свойства жидких кристаллов, добавление наночастиц, полученных из 7б, в ферроэлектрические жидкие кристаллы приводило к увеличению спонтанной поляризации на 30 %, угла наклона на 20 % и уменьшению шага спирали на 35 %. Кроме того, были исследованы диэлектрические и электрооптические свойства нематических жидких кристал-

лов, допированных такими наночастицами. Диэлектрическая анизотропия увеличилась для допированных смесей примерно в 1,3 раза, а пороговое напряжение и время переключения уменьшились на 30–40 %. Следует отметить, что

частицы такого типа равномерно смешиваются с жидкими кристаллами и длительное время удерживаются в объеме, предположительно, за счет межмолекулярных взаимодействий между молекулами ЖК и хиральным фрагментом.

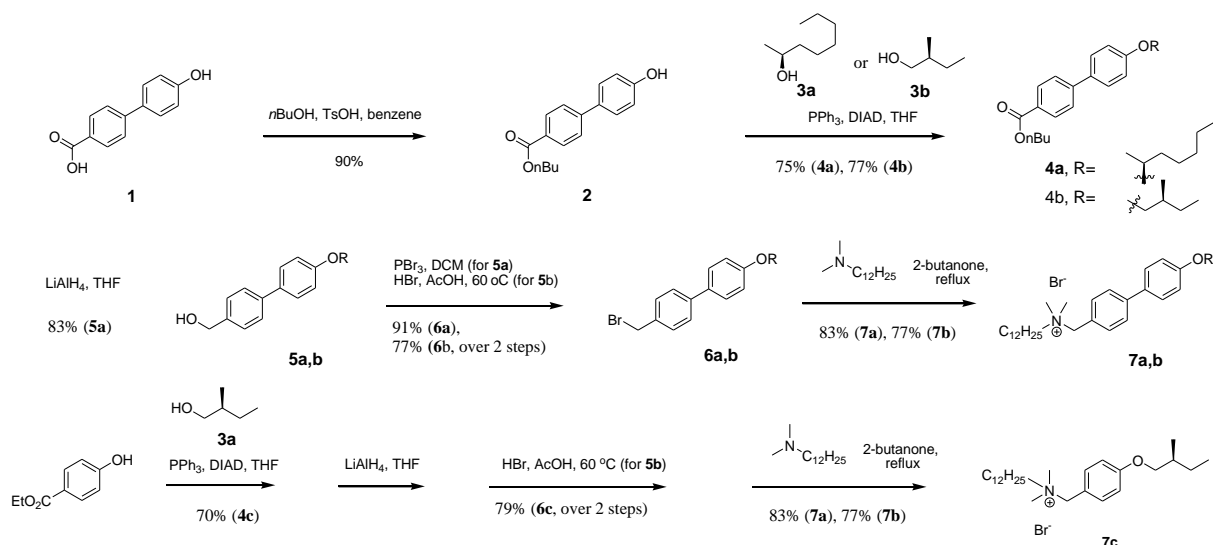


Рисунок – Синтез соединений 7а–с

Заключение. Таким образом, были получены три образца наноглины, допированной моно- или би-арилами, содержащими четвертичный аммониевый фрагмент и хиральную алкильную цепь. Эти органические молекулы были получены из ароматических гидроксикислот, которые соединялись с хиральными спиртами с помощью реакции Мицунобу. Образец наноглины, легированный 7b, оказывал положительное воздействие диэлектрические и электрооптические свойства нематических жидких кристаллов.

Литература

1. Preparation of TiO₂/polyaniline nanocomposite from a lyotropic liquid crystalline solution / L. Shi [et al.] // Syn. Met. – 2009. – V. 159. – P. 2525.

2. Nanoparticle-dispersed liquid crystals fabricated by sputter doping. / H. Yoshida [et al.] // Advanced Materials. – 2010. – V. 22, № 5. – P. 622–626.

3. Effect of the intercalated/exfoliated nanostructure on the phase transformations of smectic polyester/layered silicate hybrids: Reinforcement of the liquid-crystalline matrix Polymer / A. Martinez-Gomez, E. Perez, C. Alvorez. – 2009. – P. 1447.

4. Lapanik, V. Physico-chemical and electro-optical properties of liquid crystals doped with chemically modified nanocline minerals / V. Lapanik, A. Lugovsky, S. Timofeev // Journal of Belarusian State University. Physics. – 2020. – № 3. – С. 76.

5. Synthesis, Preparation, and Characterization of Liquid Crystal/Organo-Montmorillonite Nanocomposites / S. M. Yanic [et al.] // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2015. – V. 607, № 1. – P. 23–31.