

Нанокompозиты на основе жидких кристаллов и наноглины, легированной хиральными биарилами

А. С. Касич¹⁾, А. Л. Гурский¹⁾, А. М. Будько¹⁾, А. П. Луговский²⁾,
А. А. Луговский¹⁾, В. И. Лапаник²⁾, С. Н. Тимофеев²⁾

¹⁾ Республиканский центр проблем человека Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь, e-mail: lugovski@bsu.by

²⁾ Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко» Белорусского
государственного университета, Минск, Беларусь
e-mail: an.lugovsky@yandex.ru

В данном исследовании показано, что добавки наночастиц монтмориллонита, модифицированные четвертичной аммониевой солью, содержащей хиральное биарильное звено, в нематические и сегнетоэлектрические жидкие кристаллы оказывают позитивное влияние на их свойства. Соли четвертичного аммония получали из легкодоступных ароматических оксикислот, хиральных спиртов и третичного амина. Структура хиральной боковой цепи и количество ароматических колец оказывало существенное влияние на свойства полученного материала.

Ключевые слова: жидкие кристаллы; хиральность; наноглина; монтмориллонит.

Liquid-crystal-nano-clay composites doped with chiral biaryls

A. S. Kasich¹⁾, A. L. Hurski¹⁾, A. M. Budko¹⁾, A. P. Lugovski²⁾, A. A. Lugovski¹⁾,
V. I. Lapanik²⁾, S. N. Timofeev²⁾

¹⁾ Republican Scientific Center for Human Issues of Belarusian State University, Minsk, Belarus,
e-mail: lugovski@bsu.by

²⁾ A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University,
Minsk, Belarus, e-mail: an.lugovski@yandex.ru

In this research we found that additives of montmorillonite nanoparticles doped with quaternary ammonium salt bearing chiral biaryl unit in nematic and segnetoelectric liquid crystals had a beneficial effect on their characteristics. The quaternary ammonium salts were prepared from easily available aromatic hydroxyacids, chiral alcohols and a tertiary amine. The structure of the side chain has a significant effect on the properties of the obtained material.

Keywords: liquid crystals; chirality; nano-clay; montmorillonite.

Введение

Нанокompозиты, состоящие из неорганических и органических соединений, вызывают интерес исследователей из-за уникальных свойств, которыми они обладают [1, 2]. Физические и электрооптические характеристики жидких кристаллов могут быть изменены путем добавления наночастиц. Имея большую поверхность, высокую емкость катионного обмена и будучи недорогим, монтмориллонитовая глина становится важным материалом, используемым для армирования систем жидких кристалл/глина [3]. Также сообщалось, что добавление монтмориллонита, модифицированного четвертичным аммонием, к жидким кристаллам благотворно

влияет на характеристики материала [4]. Принимая во внимание, что введение молекулярной хиральности в жидкие кристаллы является еще одним важным инструментом для получения продуктов с уникальными свойствами, мы синтезировали хиральные четвертичные аммониевые соли **7**, модифицировали этими соединениями монтмориллонитовую глину и исследовали ключевые характеристики нематических и сегнетоэлектрических жидких кристаллов, легированных наночастицами.

1. Основной текст

Синтез четвертичных аммониевых солей **7a–c**, необходимых для модификации наночастиц, начался с коммерческой 4'-гидрокси-4-бифенилкарбоновой кислоты (**1**) или этил-4-гидроксibenзоата (**8**) (рис. 1). Сперва гидроксикислоту **1** этерифицируют бутанолом, а затем полученный эфир **2** вводят в реакцию Мицунобу с хиральными спиртами **3a** и **3b**. Восстановление сложноэфирной группы в **4a–b** осуществляли с помощью LiAlH₄ с получением бензиловых спиртов **5a–b**. Гидроксильная группа в соединении **5a** была преобразована в бромид реакцией с PBr₃, а **5b** – в бромид **6b** реакцией с HBr в уксусной кислоте при 80°C. Окончательно, мы получили целевые четвертичные аммониевые соли **7a–b** путем нагревания бромидов **6a–b** и додецилдиметиламина в бутаноне. Продукт **7c** был синтезирован в соответствии с той же последовательностью стадий, что и для получения соединения **7b**, только начальным соединением был гидроксиэфир **8**. Нужный легированный монтмориллонит получали добавлением ацетонового раствора солей **5–7** к суспензии глины в воде.

Строение полученных соединений хорошо подтверждают результаты масс-спектрометрии. Для всех конечных продуктов **7a–c** было установлено соответствие молекулярного иона со структурой (рис. 2–4). Также были записаны спектры протонного магнитного резонанса, которые подтверждают низкое содержание (менее 1%) примесей в полученных субстанциях.

Легирование наночастиц, полученных из **7b**, в сегнетоэлектрические жидкие кристаллы привело к увеличению спонтанной поляризации на 30 %, увеличению угла наклона на 20 % и уменьшению шага спирали на 35 %. Кроме того, были исследованы диэлектрические и электрооптические свойства нематических жидких кристаллов, легированных такими наночастицами. Диэлектрическая анизотропия для легированных смесей увеличилась примерно в 1,3 раза, а пороговое напряжение и время переключения уменьшились на 30–40 %. Легирование наночастиц полученных из **7a** и **7c** не привело к желаемому эффекту.

Следует отметить тот факт, что частицы полученные из **7b** равномерно смешиваются с жидкими кристаллами и удерживаются в объеме в течение длительного времени, по-видимому, за счет межмолекулярных взаимодействий между молекулами ЖК и хиральным фрагментом. При этом значительных различий между производными алкоксифенолята или алкоксифенила по влиянию на электрооптические свойства нематических ЖК выявлено не было.

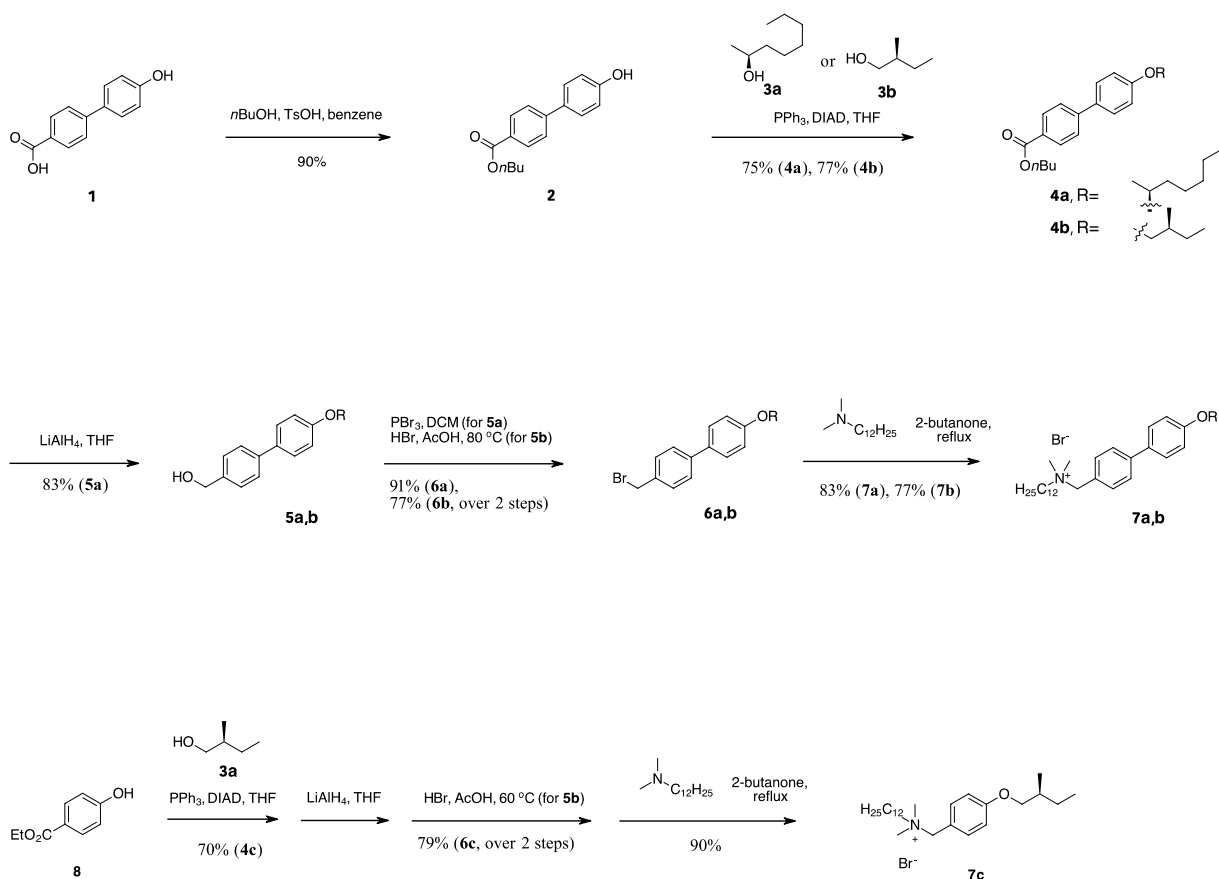


Рис. 1. Схема синтеза четвертичных аммониевых солей **7a-c**

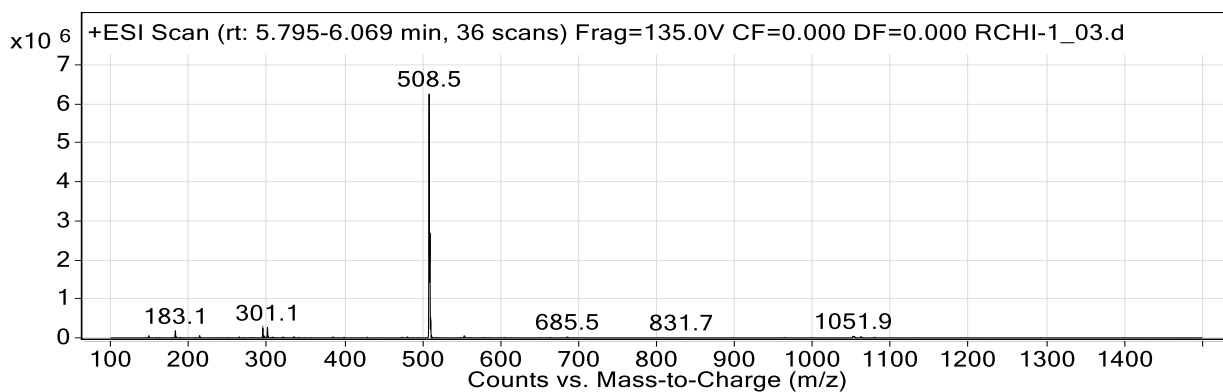


Рис. 2. Масс-спектр четвертичной аммониевой соли **7a**

Таким образом, были созданы три образца наноглин, легированных би- и моноариллами, содержащими четвертичный аммонийный фрагмент и хиральный алкоксильный заместитель. Данные соединения были получены из ароматических гидроксикислот, к которым была присоединена хиральная алкильная боковая цепь посредством реакции Mitsunobu. Образец, легированный соединением **7b**, оказал позитивный эффект на свойства жидких кристаллов благодаря наличию биарильного каркаса и энантиомерно чистого изопентенильного эфирного заместителя.

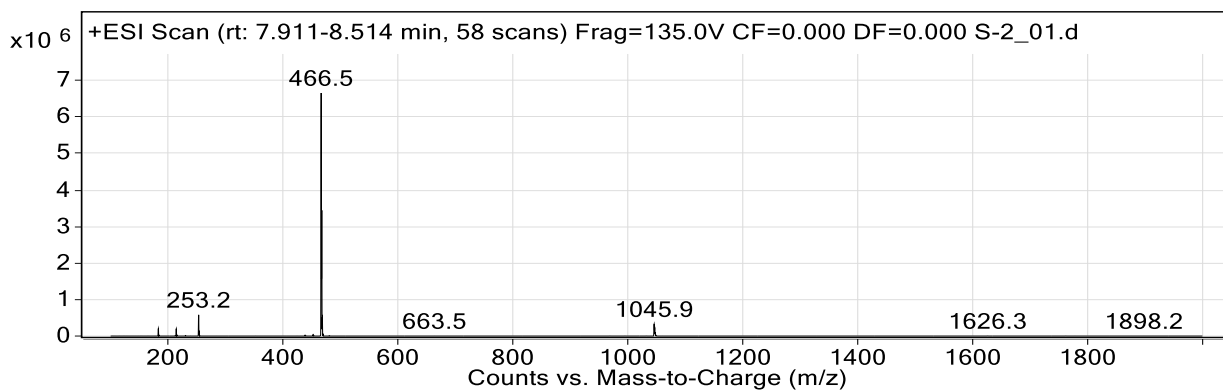


Рис. 3. Масс-спектр четвертичной аммониевой соли **7b**

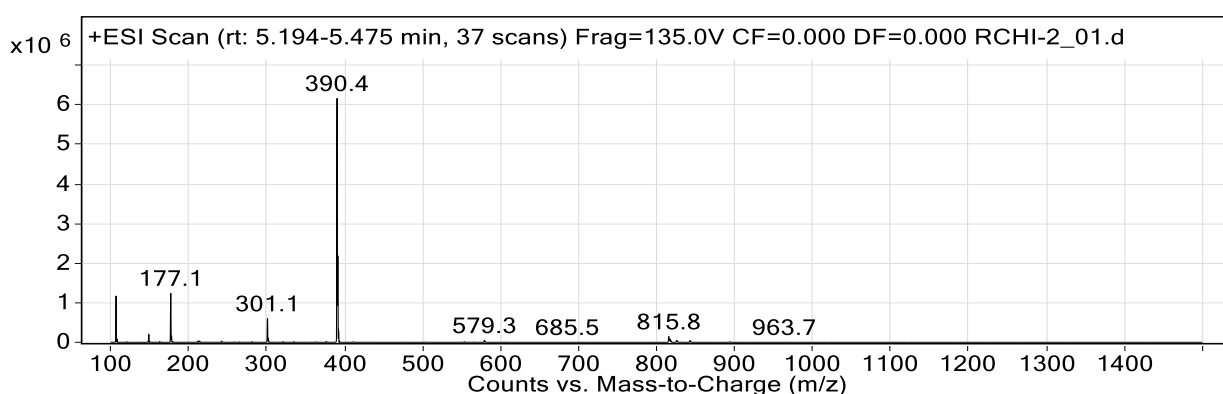


Рис. 4. Масс-спектр четвертичной аммониевой соли **7c**

Библиографические ссылки

1. Preparation of TiO₂/polyaniline nanocomposite from a lyotropic liquid crystalline solution. / L. Shi [et al.] // *Syn. Met.* 2009. № 159. С. 2525.
2. Preparation and characterization of polymer-dispersed liquid crystal (PDLC) with different cation exchange capacity (CEC) clays. / T. Y. Tsai [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* 2010. № 71. С. 595.
3. *Martinez-Gomez A.* Effect of the intercalated/exfoliated nanostructure on the phase transformations of smectic polyester/layered silicate hybrids: Reinforcement of the liquid-crystalline matrix. / A. Martinez-Gomez, E. Perez, C. Alvorez // *Polymer.* 2009. № 50. С. 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.