

УДК 547.92; 547.831

*Н.М. Кузьменок¹, С.Г. Михалёнок¹, А.С. Орёл¹, М.О. Шевчук¹, В.С. Безбородов*¹, М.Н. Крахалёв^{2,3},
В.С. Сутормин^{2,3}, О.О. Прищеп^{2,3}, Г.М. Жаркова⁴, В.Я. Зырянов²*

**СИНТЕЗ ОРГАНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ, ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ
СУРФАКТАНТОВ, РАСТВОРИМЫХ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ**

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, д. 13-а, 220006 Минск, Беларусь

²Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное
подразделение Федерального исследовательского центра "Красноярский научный центр СО РАН",
Академгородок, д. 50, 660036 Красноярск, Россия

³Сибирский федеральный университет, пр. Свободный д. 79, 660041 Красноярск, Россия

⁴Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
ул. Институтская, д. 4/1, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

Синтезированы четвертичные аммонийные соли и органилтрифенилфосфоний галогениды, ионы которых могут оказывать ориентирующее воздействие на жидкие кристаллы. Исследована растворимость полученных соединений в нематическом жидком кристалле 5ЦБ. Показано, что две аммонийные соли не только растворяются в нематике, но и диссоциируют на ионы. При этом анионы, перемещаясь в электрическом поле, способны модифицировать граничные условия, что открывает возможность использования данного соединения для ионно-сурфактантного метода управления жидкокристаллическими материалами.

Ключевые слова: жидкий кристалл, нематик, сурфактант, четвертичная аммонийная соль, органилтрифенилфосфоний галогенид, ионно-сурфактантный метод.

*N.M. Kuz'menok¹, S.G. Mikhalyonok¹, A.S. Arol¹, V.S. Bezborodov*¹, M.N. Krakhalev^{2,3},
V.S. Sutormin^{2,3}, O.O. Prishchepa^{2,3}, G.M. Zharkova⁴, V.Ya. Zyryanov²*

**SYNTHESIS OF ORGANOTRIPHENYLPHOSPHONIUM HALIDES, QUATERNARY AMMONIUM
SALTS AND STUDY OF THEIR APPLICATION AS SURFACTANTS
SOLUBLE IN LIQUID CRYSTALS**

¹Belarusian State Technological University, 13-a Sverdlova St., Minsk, 220006, Belarus.

²Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS,
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia.

³Siberian Federal University, 79 Svobodny Ave., Krasnoyarsk, 660041, Russia.

⁴Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, SB RAS,
4/1 Institutskaya St., Novosibirsk, 630090, Russia.

*E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

Quaternary ammonium salts and organotriphenylphosphonium halides have been synthesized, whose ions can have an orienting effect on liquid crystals. The solubility of obtained compounds in the nematic liquid crystal 5CB has been studied. It has been shown that two ammonium salts not only dissolve in the nematic but also dissociate into ions. At that, the anions moving in electric field can modify the boundary conditions, that allows using this compound for the ion-surfactant method of controlling liquid crystal materials.

Key words: liquid crystal, nematic, surfactant, quaternary ammonium salt, organotriphenylphosphonium halides, ionic-surfactant method.

Введение

Поверхностно-активными веществами (ПАВ, сурфактантами) являются различные по химическому составу соединения, которые концентрируясь на поверхности раздела фаз способны снижать поверхностное (межфазное) натяжение. ПАВ используются во многих областях человеческой деятельности: технологиях нефтедобычи и обогащения руд, стройматериалах, металлообработке, кожевенном производстве, медицине, косметике и парфюмерии, моющих средствах и в пенах для пожаротушения, наноматериалах и т.д. [1]. Наиболее широкое применение находят ионогенные ПАВ, которые при их растворении распадаются на ионы (катионы и анионы), по крайней мере один из которых проявляет поверхностную активность.

Ионогенные ПАВ могут быть использованы и в исследованиях жидкокристаллических материалов в качестве ориентантов – веществ, способных задавать определенную ориентацию директора (направление преимущественной ориентации длинных осей молекул каламитных ЖК) [2]. Так, например, соли алкиламмония, особенно цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ), являются известными катионными сурфактантами, молекулярный слой которых, адсорбированный на подложке, может ориентировать ЖК гомеотропно [2,3]. Данный эффект определяется тем, что в случае плотной упаковки катионов сурфактанта их ионные фрагменты приближены к границе раздела, в то время как алкильные цепи направлены преимущественно перпендикулярно поверхности, уходя вглубь ЖК и ориентируя его гомеотропно.

Недавно нами был разработан новый метод управления ЖК материалами, основанный на модификации поверхностного сцепления ионным сурфактантом при воздействии постоянного электрического поля, который успешно применен как для капельных дисперсий нематиков и холестериков в полимерах (капсулированных полимером жидких кристаллов - КПЖК) [4-10], так и для электрооптических ячеек, содержащих слой ЖК [11-16]. В качестве ионного сурфактанта использовался ЦТАБ, поверхностно-активные катионы которого ЦТА⁺, перемещаясь под действием электрического поля, формируют на поверхности подложек гомеотропно ориентирующие слои, либо наоборот происходит деструкция таких слоев. С целью поиска и апробации новых соединений для ионно-сурфактантного метода в работе [17] были синтезированы соли аммония, способные быть катионными сурфактантами и исследована их ориентирующая способность.

Основной задачей настоящей работы является проведение аналогичных исследований, нацеленных на поиск эффективно функционирующих анионных сурфактантов. Актуальность данных исследований определяется тем, что в настоящее время отсутствует информация о коммерчески доступных анионных ПАВ, которые были бы использованы в ионно-сурфактантном методе управления ЖК материалами.

Эксперимент

Использованные в работе химические реактивы имели квалификацию «ч», «чда», «хч». Подготовку и очистку растворителей осуществляли традиционными методами. Спектры ¹H ЯМР растворов веществ в CDCl₃ получены на спектрометре и Bruker Avance-400 (400 МГц), внутренний эталон – тетраметилсилан (ТМС). ИК-спектры получены на спектрофотометре Specord 75 IR в прессовках с KBr.

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Silufol», «Kieselgel 60 F₂₅₄». Для выделения индивидуальных веществ методом колоночной хроматографии использовали силикагель Silicagel L 40/100.

Октилтрифенилфосфоний бромид (2а). Смесь 2,62 г (0.01 моль) трифенилфосфина, 1,95г (0.01 моль) октилбромида кипятили в 10 мл толуола в течение 17 ч. Реакционную смесь охлаждали, кристаллы отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Выход 67,8%, т. пл. 66-71°С

Аналогично были получены и другие органилтрифенилфосфоний галогениды (2б-д)

Додecilтрифенилфосфоний бромид (2б). Выход 98,0%, т. пл. 88-95°С.

Гексадecilтрифенилфосфоний бромид (2в). Выход 97,2%, т. пл. 96-99°С.

Бензилтрифенилфосфоний хлорид (2г). Выход 67,9%, т. пл. 335-340°С.

1,6-Дитрифенилфосфонийгексан (гексаметилен-бис-трифенилфосфоний) дибромид. (2д). Выход 73,0%, т. пл. 270-288°С.

Гексафторфосфат додецилтриметиламмония (4а). В смеси 10 мл метанола и 7 мл воды растворяли 1,14 г (3,7 ммоль) триметилдодециламмония бромиды **3** и нагревали реакционную смесь до 60°C в колбе с обратным холодильником. При перемешивании по каплям добавляли раствор 1,31 г (7,1 ммоль) KPF₆ в 15 мл воды и перемешивали при нагревании 3 ч. Выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали водой до отрицательной реакции промывных вод с AgNO₃, высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход 95%, т. пл. 195–196°C.

¹H ЯМР спектр (500 МГц, CDCl₃, δ): 3.27 (2H, м, CH₂-N), 3.14 (9H, с, N(CH₃)₃), 1.74 (2H, м, CH₂CH₂-N), 1.36 (4H, м, (CH₂)₂), 1.26 (14H, м, (CH₂)₇), 0.88 (3H, т, J=7.1 Гц, CH₃).

Гексафторфосфат бензилдодецилдиметиламмония (4б). К раствору 1,68 г (4,7 ммоль) моногидрата бензилдодецилдиметиламмоний хлорида **5а** в смеси 10 мл метанола и 5 мл воды при 60°C и перемешивании по каплям прибавляли 1,34 г (7,2 ммоль) KPF₆ в 25 мл воды. Реакционную смесь выдерживали при нагревании 3 ч, охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до отрицательной реакции промывных вод с AgNO₃, высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход 97%, т. пл. 71–73°C.

¹H ЯМР спектр (500 МГц, CDCl₃, δ): 7.45 (5H, м, Ph), 4.44 (2H, с, PhCH₂-N), 3.19 (2H, м, CH₂CH₂-N), 3.01 (6H, с, N(CH₃)₂), 1.77 (2H, м, CH₂CH₂-N), 1.32 (4H, м, (CH₂)₂), 1.24 (14H, м, (CH₂)₇), 0.88 (3H, т, J=7.0 Гц, CH₃).

Аналогично были получены:

Гексафторфосфат бензилфенилдиметиламмония (4в). Выход 80,0%, т. пл. 130–131°C.

Гексафторфосфат N-бензилпиридиния (7). Выход 95%, т. пл. 151–154°C.

¹H ЯМР спектр (500 МГц, CDCl₃, δ): 8.82 (2H, м, H-Пу), 8.47 (1H, м, H-Пу), 8.04 (2H, м, H-Пу), 7.49 (2H, м, Ph), 7.28 (3H, м, Ph), 5.84 (2H, с, PhCH₂).

Бис-(гексафторфосфат) N¹,N²-дидодецил-N¹,N¹,N²,N²-тетраметил-этан-1,2-диаммония (9). К раствору 1,83 г (3 ммоль) дибромиды N¹,N²-дидодецил-N¹,N¹,N²,N²-тетраметилэтан-1,2-диаммония **8** в смеси 10 мл метанола и 6 мл воды при 55°C и перемешивании по каплям прибавляли 1,35 г (7,2 ммоль) KPF₆ в 20 мл воды. Реакционную смесь выдерживали при нагревании 3 ч, затем охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до отрицательной реакции промывных вод с AgNO₃, высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход 92%, т. пл. 202–212°C (с разл.).

Тетрафторборат додецилтриметиламмония (10а). К раствору 6 ммоль четвертичной аммонийной соли (**3**) в 20 мл ацетона прибавляли 10 ммоль NaBF₄ и перемешивали при температуре 55°C в течение 3 ч. Осадок отфильтровывали, маточный раствор упаривали. Остаток растворяли в хлороформе и еще раз отфильтровывали от примесей. Продукт полученный, после удаления хлороформа, высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход 98%, т. пл. 208–215°C.

¹H ЯМР спектр (500 МГц, CDCl₃, δ): 3.30 (2H, м, CH₂-N), 3.16 (9H, с, N(CH₃)₃), 1.72 (2H, м, CH₂CH₂-N), 1.35 (4H, м, (CH₂)₂), 1.26 (14H, м, (CH₂)₇), 0.88 (3H, т, J=7.1 Гц, CH₃).

Аналогично получали **тетрафторборат бензилдодецилдиметиламмония (10б).** Выход 83%, т. пл. 36–38°C. ¹H ЯМР спектр (500 МГц, CDCl₃, δ): 7.58 (2H, м, Ph), 7.45 (3H, м, Ph), 4.81 (2H, с, PhCH₂-N), 3.35 (2H, м, CH₂CH₂-N), 3.20 (6H, с, N(CH₃)₂), 1.79 (2H, м, CH₂CH₂-N), 1.32 (4H, м, (CH₂)₂), 1.24 (14H, м, (CH₂)₇), 0.88 (3H, т, J=7.0 Гц, CH₃).

Гидросульфат бензилдодецилдиметиламмония (11). Смесь 10,2 г (30 ммоль) моногидрата хлорида бензилдодецилдиметиламмония (**5а**), 16 мл воды, 1,6 мл конц. H₂SO₄ и 30 мл бензола кипятили в колбе, снабженной насадкой Дина–Старка, отгоняя воду. После завершения реакции растворитель упаривали, остаток кристаллизовали. Выход 91%, т. пл. 45–52°C.

Ацетат бензилдиметилдодециламмония (12а). К раствору 1,8 г (4,5 ммоль) соли (**11**), в 10 мл воды прибавляли раствор ацетата бария до появления белого осадка. Реакционную смесь центрифугировали. Водный и масляный слои декантировали от осадка. Растворитель упаривали, остаток высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход 73%, масло.

Аналогично получали **бензоат бензилдиметилдодециламмония (12б).** Выход 78%, масло.

¹H ЯМР спектр (500 МГц, CDCl₃, δ): 8.02 (2H, м, PhCO), 7.52 (2H, м, PhCH₂), 7.42 (1H, м, PhCO), 7.41 (3H, м, PhCH₂), 7.34 (2H, м, PhCO), 4.79 (2H, с, PhCH₂-N), 3.34 (2H, м, CH₂CH₂-N), 3.18 (6H, с, N(CH₃)₂), 1.69 (2H, м, CH₂CH₂-N), 1.32–1.09 (18H, м, 9CH₂), 0.88 (3H, т, J=7.0 Гц, CH₃).

4-Пентилоксибензоат бензилдодecilдиметиламмония (12в). К горячему раствору 6,3 ммоль 4-пентилоксибензойной кислоты в 100 мл воды прибавляли 10,6 ммоль КОН и 10 ммоль аммонийной соли (5а). После выдерживания в холодильнике осадок отфильтровывали и высушивали в вакуум эксикаторе. Выход 75%, т. пл. 124°C.

¹H ЯМР спектр (500 МГц, CDCl₃, δ): 8.01 (2H, д, J=9.0 Гц, ArCO), 7.59 (2H, м, PhCH₂), 7.42 (1H, м, PhCH₂), 7.41 (2H, м, PhCH₂), 6.83 (2H, д, J=9.0 Гц, Ar-O), 4.91 (2H, с, PhCH₂-N), 3.96 (2H, м, CH₂-OAr), 3.40 (2H, м, CH₂CH₂-N), 3.26 (6H, с, N(CH₃)₂), 1.77 (4H, м, 2CH₂), 1.41 (4H, м, 2CH₂), 1.25 (18H, м, 9CH₂), 0.93 (3H, т, J=7.4 Гц, CH₃ из C₅H₁₁), 0.88 (3H, т, J=7.0 Гц, CH₃ из C₁₂H₂₅).

Аналогично были получены:

4-гептилоксибензоат бензилдодecilдиметиламмония (12в). Выход 88%, т. пл. 134°C.

¹H ЯМР спектр (500 МГц, CDCl₃, δ): 8.01 (2H, д, J=9.0 Гц, ArCO), 7.52 (2H, м, PhCH₂), 7.42 (1H, м, PhCH₂), 7.38 (2H, м, PhCH₂), 6.84 (2H, д, J=9.0 Гц, Ar-O), 4.82 (2H, с, PhCH₂-N), 3.94 (2H, м, CH₂-OAr), 3.30 (2H, м, CH₂CH₂-N), 3.22 (6H, с, N(CH₃)₂), 1.77 (4H, м, 2CH₂), 1.44 (4H, м, 2CH₂), 1.35–1.15 (22H, м, 11CH₂), 0.89 (3H, т, J=7.4 Гц, CH₃ из C₇H₁₅), 0.88 (3H, т, J=7.0 Гц, CH₃ из C₁₂H₂₅).

4-гептилоксибензоат бензилдодecilдиэтиламмония (14): Выход 68%, т. пл. 0°C.

¹H ЯМР спектр (500 МГц, CDCl₃, δ): 8.02 (2H, д, J=9.0 Гц, ArCO), 7.52–7.40 (5H, м, PhCH₂), 6.80 (2H, д, J=9.0 Гц, Ar-O), 4.73 (2H, с, PhCH₂-N), 3.96 (2H, т, J=6.7 Гц, CH₂-OAr), 3.41 (6H, м, 3CH₂-N), 1.77 (4H, м, 2CH₂), 1.50–1.21 (26H, м, 13CH₂), 0.94–0.88 (12H, м, 4CH₃).

Обсуждение результатов

Поверхностно-активные вещества - сурфактанты обладают комплексом полезных свойств, сочетая в себе смачивающие, пенообразующие, антикоррозийные и гидрофобизирующие действия. Благодаря этим ценным физико-химическим свойствам, поверхностно-активные вещества широко используются в различных областях промышленности, сельского хозяйства, медицины и, как уже отмечалось, могут быть использованы для ориентации молекул жидкокристаллических материалов и создания на их основе разнообразных устройств отображения информации.

Синтез органилтрифенилфосфоний галогенидов

С целью расширения ассортимента анизотропных солей и продолжения исследований жидкокристаллических материалов и методов их получения [18] были синтезированы органилтрифенилфосфоний галогениды: алкилтрифенилфосфоний бромиды, бензилтрифенилфосфоний хлорид и 1,6-дитрифенилфосфонийгексан (гексаметилен-бис-трифенилфосфоний) дибромид (2а-д), характеризующиеся спецификой взаимодействия с поверхностями и обуславливающие различную ориентацию – гомеотропную (перпендикулярную) или планарную (параллельную) молекул жидкокристаллического материала у границ раздела. Подобное взаимодействие с поверхностями, позволяющее с помощью ионных сурфактантов формировать различные граничные условия, является основой для создания нового поколения электрооптических ЖК устройств отображения с ионно-сурфактантным способом управления.

Органилтрифенилфосфоний галогениды (2а-д) получали алкилированием трифенилфосфина соответствующими алкилгалогенидами в кипящем толуоле (рис. 1).

Здесь и далее все цифры в формулах, например CH₂Cl, надо бы сделать подстрочными: CH₂Cl

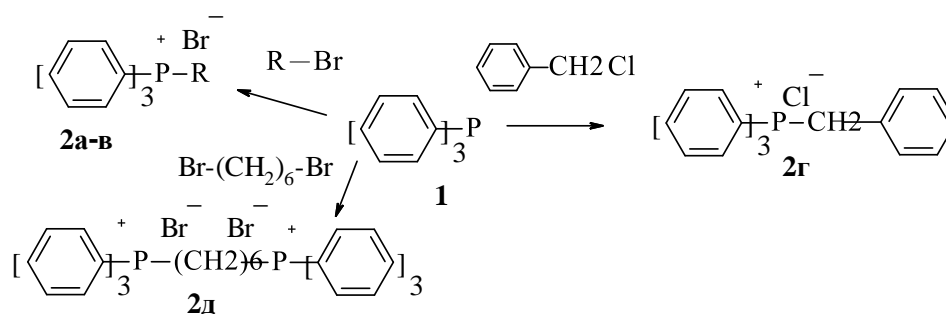


Рис. 1. Схема синтеза органилтрифенилфосфоний галогенидов

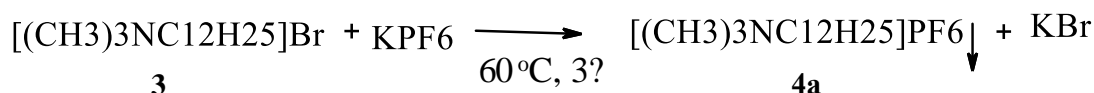
Fig. 1. Scheme of the synthesis of organotriphenylphosphonium halides

Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР спектроскопии – ^1H и ^{13}C .

Синтез четвертичных аммонийных солей

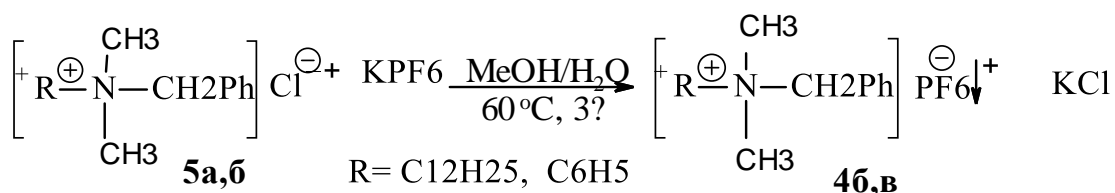
В продолжение изучения влияния природы и строения анионной части сурфактантов на основе четвертичных аммонийных солей на их способность к формированию различных граничных условий, обуславливающих гомеотропную или гомогенную ориентацию молекул жидкокристаллического материала у границ раздела, в данной работе на основе синтезированных тетраалкиламмоний хлоридов и бромидов были апробированы подходы и осуществлен синтез ряда аналогичных солей, отличающихся природой и характером аниона.

Для получения триметилдодециламмоний гексафторфосфата (**4a**) в качестве исходного субстрата был использован триметилдодециламмоний бромид (**3**) в реакции с гексафторфосфатом калия в водно-метанольной среде.



под стрелкой вместо вопроса надо поставить «ч»

Реакцию осуществляли прибавлением водного раствора избытка гексафторфосфата калия к водно-метанольному раствору четвертичной аммонийной соли (**3**) и кипячением реакционной смеси в течение 3 ч. Оказалось, что введение в реакцию диметилалкилбензиламмоний хлоридов (**5a,б**) с гексафторфосфатом калия в аналогичных условиях также завершается выделением соответствующих солей (**4б, в**) с хорошими выходами (рис. 2).

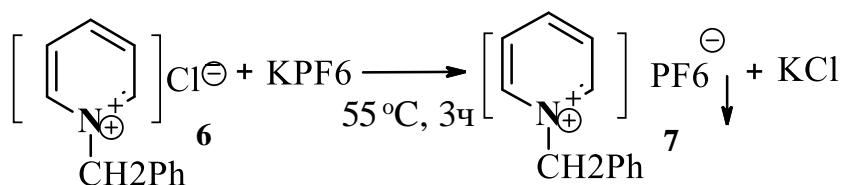


под стрелкой вместо вопроса надо поставить «ч»

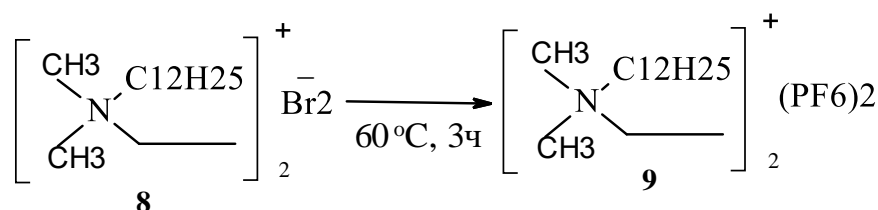
Рис. 2. Схема синтеза гексафторфосфатов аммония

Fig. 2. Scheme of the synthesis of hexafluorophosphates ammonia

Согласно приведенной методике введение в реакцию хлорида N-бензилпиридиния (**6**) также приводит к ионному обмену с кристаллизацией гексафторфосфата N-бензилпиридиния (**7**).



Обмен анионами в четвертичных аммонийных солях типа «Gemini» был осуществлен с использованием дибромиды (**8**) с двукратным избытком гексафторфосфата калия.



Необходимо отметить высокую температуру плавления полученной соли (9), выделенной с высоким выходом вследствие низкой растворимости в водно-спиртовых средах.

Строение гексафторфосфатов (4а-в, 7, 9) согласуется с данными спектров ¹H ЯМР, в которых регистрируются сигналы всех протонов катионной части соли, при этом отмечается сдвиг в сильное поле сигналов метильных и метиленовых групп, связанных с атомом азота, в сравнении с сигналами тех же протонов в спектрах соответствующих галогенидов в том же растворителе.

Для синтеза тетрафторборатов четвертичных аммонийных солей на основе соответствующих галогенидов был использован альтернативный подход смещения равновесия в реакциях ионного обмена, основанный на низкой растворимости галогенидов натрия в ацетоне и хорошей растворимости продуктов реакции – четвертичных аммонийных солей в указанном растворителе.

Взаимодействие галогенидов диметилалкилдодецилгалогенидов с двукратным мольным избытком тетрафторбората натрия осуществляли кипячением в ацетоне в течение 3 ч с отделением неорганической соли после охлаждения раствора. Полноту замещения галогенид аниона контролировали с помощью реакции с нитратом серебра. Целевые аммонийные тетрафторбораты (10а, б) выделяли в виде белых кристаллических осадков с выходом 83–98% (рис.3).

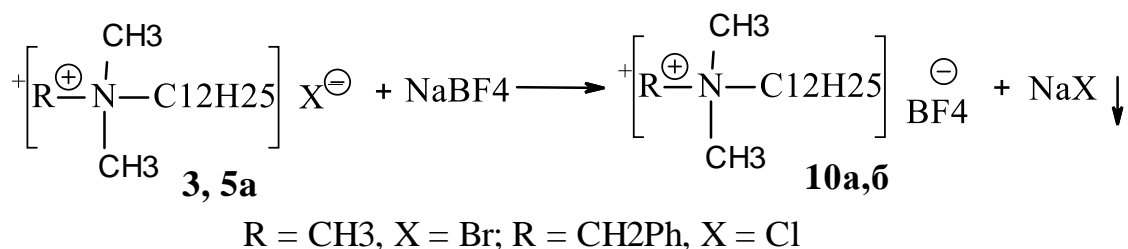
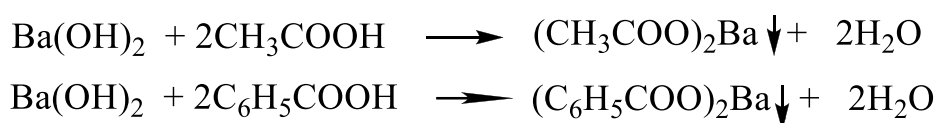


Рис. 3. Схема синтеза тетрафторборатов аммония

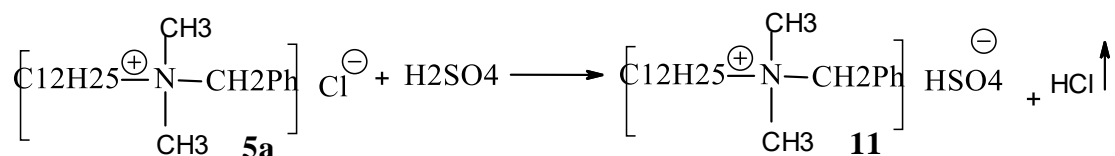
Fig. 3. Scheme of the synthesis of tetrafluoroborates ammonia

Сравнение спектра ¹H ЯМР (10б) со спектром исходного субстрата (5в) указывает на незначительное (0,1 м.д.) смещение в сильное поле сигналов протонов метильных и метиленовых групп алкильных заместителей, связанных с атомом азота, вследствие уменьшения дезэкранирующего влияния аниона.

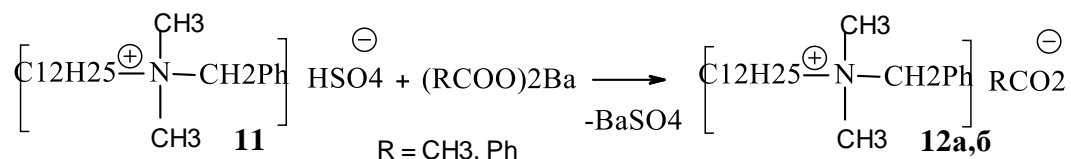
Для замещения галогенид-анионов четвертичных аммонийных солей на анионы карбоновых кислот (ацетат, бензоат) была предложена стратегия трансформации галогенидов в соответствующие соли серной кислоты с последующим осуществлением ионного обмена при взаимодействии с бариевыми солями соответствующих органических кислот. Ацетат и бензоат бария были получены взаимодействием гидроксида бария с двукратным мольным количеством органической кислоты при температуре 95–100°C и кристаллизацией образующихся солей при охлаждении.



Синтез сернокислой соли (**11**) осуществляли кипячением хлорида (**5a**) с серной кислотой в водно-бензойной смеси 1:3 с отгонкой водного раствора легко летучей соляной кислоты.

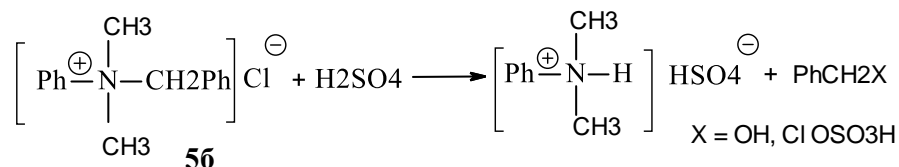


После удаления растворителей выделенную соль **11** вводили в реакцию с ацетатом и бензоатом бария в воде с последующим отделением выпадающего осадка сульфата бария центрифугированием и декантацией водных растворов соединений (**12a,б**).



Анализ спектров ¹H ЯМР соединений (**12a,б**) свидетельствует о присутствии в выделенных солях кристаллизационной воды, которая приводит к частичному гидролизу соли при ее растворении в органическом растворителе. Это подтверждается наличием в спектре наряду с сигналами протонов анионов карбоновых кислот сигналов протонов соответствующих кислот. При этом суммарная интегральная интенсивность протонов их бензольных колец в спектре соединения (**12б**) согласуется с интегральной интенсивностью протонов в катионной части молекулы.

Попытка получить гидросульфат четвертичной аммонийной соли на основе хлорида бензилдиметилфениламмония (**5б**) аналогичным описанному выше способом оказалась unsuccessful вследствие ее разложения в процессе реакции с выделением гидросульфата диметиланилина, бензилового спирта и бензилхлорида.



Неустойчивость солей бензилдиметилфениламмония в апротонных растворителях, обусловлена, вероятно, легкостью деструкции катионной части молекулы с образованием хороших уходящих фрагментов (диметиланилин и бензильный катион), последующие реакции которых определяют конечный состав реакционной смеси.

Синтез алкоксизамещенных солей карбоновых кислот (**12в,г**) на основе хлорида аммонийной соли (**5a**) осуществляли высаждением на холоду целевых продуктов из водной фазы в присутствии избытка гидроксида калия (рис. 4).

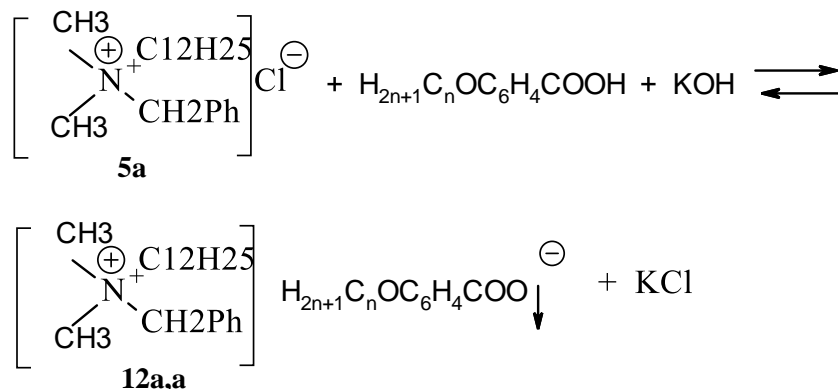
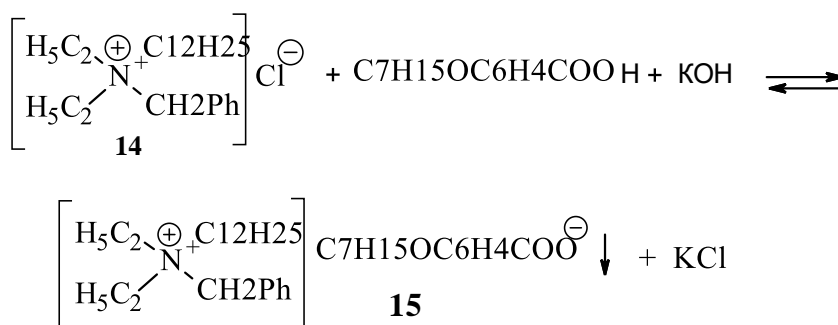


Рис. 4. Схема синтеза алкоксибензоатов аммония

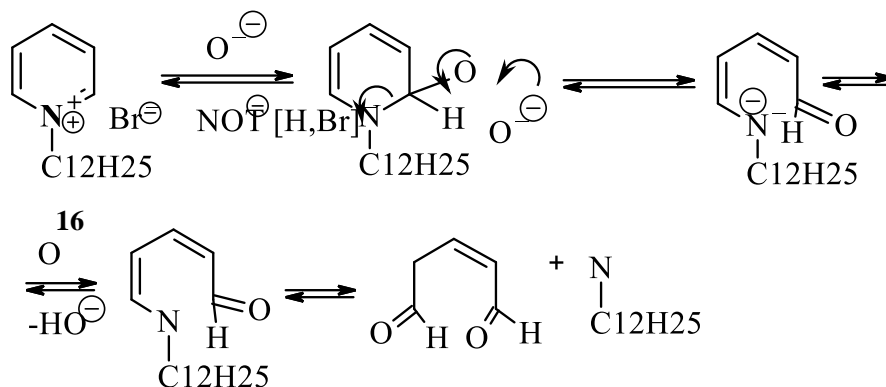
Fig. 4. Scheme of the synthesis of alkoxybenzoates ammonia

В спектрах ^1H ЯМР соединений (**12в,г**) как и в описанном выше бензоате (**12б**) сигналы ароматического цикла анионного фрагмента проявляются в виде двух групп аналогичных сигналов, отличающихся химическим сдвигом и указывающим на имеющий место гидролиз четвертичной соли в условиях эксперимента.

Замена метильных групп на этильные в катионной части исходной соли (**14**) приводит к резкому снижению температуры плавления при получении 4-гептилоксибензоата (**15**) в аналогичной реакции. Соединение (**15**) отделяется в виде жидкой органической фазы, которая затвердевает при температуре менее минус 10°C .



Попытка получить 4-алкоксизамещенные соли N-додецилпиридиния введением в реакцию бромида N-додецилпиридиния (**16**) с 4-пентилокси- и 4-гептилоксибензойными кислотами в присутствии гидроксида калия в соотношении 1:1:1,7 оказалась безуспешной вследствие расщепления пиридиниевой соли под действием гидроксид-иона как нуклеофила. Подобная трансформация пиридиниевых солей, как известно, может быть вызвана любым нуклеофильным реагентом, если его нуклеофильный атом связан с водородом [17].



Таким образом, проведенные исследования показали, что варьирование природы аниона в четвертичной аммонийной соли позволяет получать дифильные молекулы, образующие упорядоченные структуры, которые способны формировать различные граничные условия, обуславливающие гомеотропную или гомогенную ориентацию молекул жидкокристаллического материала у границ раздела.

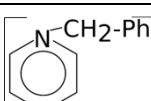
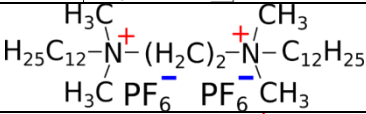
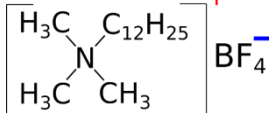
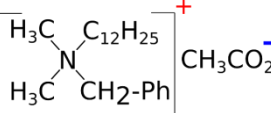
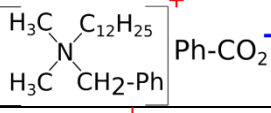
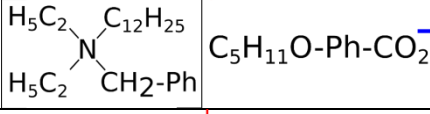
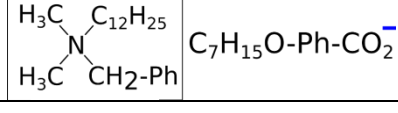
Растворимость соединений в ЖК 5ЦБ и ориентирующая способность гептилоксибензоат бензил додецилдиметиламмония

Необходимо отметить, что далеко не каждое соединение способно функционировать как ионный сурфактант для модификации поверхностного сцепления в ЖК материалах. Прежде всего, такое соединение должно быть растворимым в жидком кристалле. При этом оно должно не просто растворяться, но и диссоциировать на ионы. И наконец, хотя бы один из ионов должен проявлять ориентирующую способность для ЖК.

В таблице представлены результаты испытаний 13 синтезированных соединений на растворимость в нематическом ЖК 5ЦБ. Восемь соединений оказались растворимыми в 5ЦБ: **2а**, **2б**, **2в**, **4б**, **12а**, **12б**, **12в**, **12г**. Соединения **2а**, **2б**, **2в**, **4б**, **12а**, **12б** не могут функционировать как анионные гомеотропные сурфактанты из-за отсутствия длинной алкильной цепи у анионного фрагмента молекул. Для решения основной задачи работы наиболее перспективными оказались соединения **12в** и **12г**, с которыми и проводились дальнейшие исследования.

Таблица. Растворимость синтезированных соединений в нематике 5ЦБ
Table. The solubility of the synthesized salts in 5CB

Условные обозначения соединений	Структурные формулы молекул	Растворимость в ЖК 5ЦБ
2а	$[\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+\text{Br}^-$	Растворяется
2б	$[\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}]^+\text{Br}^-$	Растворяется
2в	$[\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_{16}\text{H}_{33}]^+\text{Br}^-$	Растворяется
4а	$[\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{CH}_3]^+\text{PF}_6^-$	Не растворяется
4б	$[\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{CH}_2\text{-Ph}]^+\text{PF}_6^-$	Растворяется
4в	$[\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{Ph})-\text{CH}_2\text{-Ph}]^+\text{PF}_6^-$	Не растворяется

7		Не растворяется
9		Не растворяется
10a		Не растворяется
12a		Растворяется
12б		Растворяется
12в		Растворяется
12г		Растворяется

Для проверки ориентирующей способности соединений были использованы композитные ЖК пленки с составом, ранее адаптированным для ЦТАБ (поливиниловый спирт (ПВС), пластифицированный глицерином (27% по весу)) [4-7]. Изготавливались образцы с 2% концентрацией соединений в 5ЦБ, весовое соотношение ЖК : ПВС = 1 : 10. Образцы изготавливались методом эмульгирования. Апробировались соединения **12в** и **12г**. В результате, после высушивания пленок в течение 48 часов, было показано, что использованные соединения задают гомеотропную ориентацию (рис. 5, а).

Для исследования влияния электрического поля на межфазную границу в каплях с гомеотропными граничными условиями (соединения **12в** и **12г**) композитные пленки формировались на подложке с двумя прозрачными ИТО электродами. Зазор между электродами составлял 600 мкм, на электроды подавалось постоянное напряжение. На рис. 5 показано влияние электрического поля на каплю, допированную соединением **12г** и имеющую в исходном состоянии радиальную ориентационную структуру (рис. 5, а). Под действием электрического поля наблюдается изменение граничных условий на тангенциальные на части поверхности капли, расположенной ближе к аноду (рис. 5, б, с). Изменение граничных условий приводит к формированию структуры с буджомом и кольцевым поверхностным дефектом, разделяющим участки с гомеотропным и тангенциальным сцеплением. Таким образом, в ионно-сурфактантном методе управления ЖК материалами соединение **12г** работает как анионный гомеотропный ориентант. Аналогичный эффект наблюдается и для соединения **12в**.

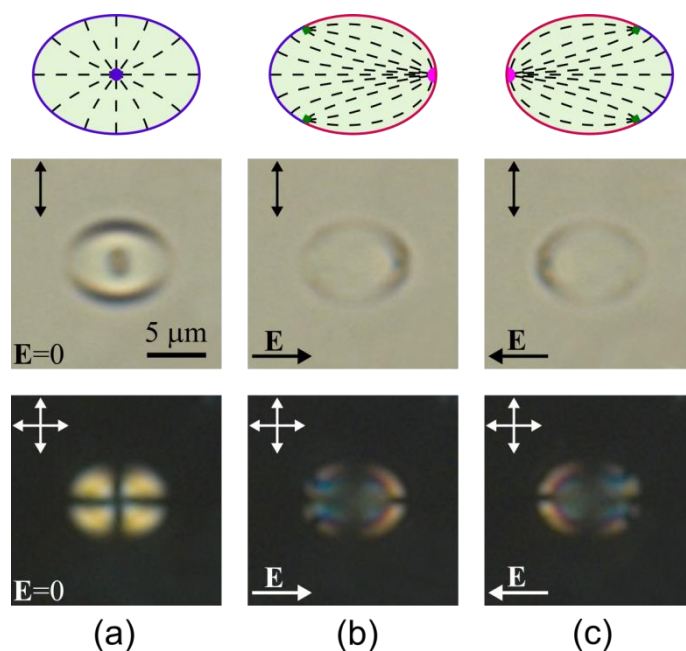


Рис. 5. Фотографии капли ЖК 5ЦБ, допированного соединением **12г** (2%). Фотографии сделаны до воздействия электрического поля (а) и под действием постоянного поля напряженностью 0.086 В/мкм, направленного слева направо (b) и справа налево (c). Схематические представления соответствующих ориентационных структур (верхний ряд), фотографии, сделанные в геометрии с выключенным анализатором (средний ряд) и в скрещенных поляризаторах (нижний ряд). Направления поляризаторов показаны двойными стрелками, направление поля – одинарной стрелкой

Fig. 5. Photos of the droplet of LC 5CB doped with a compound **12g** (2%). Photos taken in initial state of the droplet (a) and under the action of dc electric field of 0.086 V/ μ m directed from left to right (b) and from right to left (c). Schemes of the corresponding orientational structures (top row), photographs taken with the analyzer turned off (middle row), and in crossed polarizers (bottom row). The directions of the polarizers are shown by double arrows, the direction of the field by a single arrow

Выводы

В процессе проведенных исследований были получены новые анизотропные органилтрифенилфосфоний галогениды, четвертичные соли аммония с различными анионами, характеризующиеся специфическим взаимодействием с границей раздела и способные к формированию различных ориентационных структур жидкокристаллического слоя. Показано, что органилтрифенилфосфоний галогениды, алкоксибензоаты четвертичных солей аммония перспективны для создания более совершенных ЖК композиций с ионно-сурфактантным способом переориентации молекул.

Была исследована растворимость синтезированных соединений в нематическом жидком кристалле 5ЦБ. Два растворившихся соединения имеют длинную алкильную цепь у анионного фрагмента молекул, вследствие чего эти вещества были апробированы для реализации эффекта электроуправляемой ионной модификации поверхностного сцепления в образцах КПЖК пленок. В исходном состоянии в каплях ЖК реализовывалась радиальная конфигурация директора, свидетельствующая о нормальных (гомеотропных) условиях сцепления на межфазной границе, а приложенное постоянное электрическое поле индуцировало переход к ориентационной структуре с буджомом и кольцевым поверхностным дефектом, вследствие изменения граничных условий от нормальных к тангенциальным (гомогенным) на участке капли вблизи анода. Таким образом, рассмотренные два соединения диссоциировали на ионы при растворении в 5ЦБ и задавали исходно гомеотропные граничные условия, а при приложении электрического поля происходили изменения ориентационной структуры капель, связанные с локальным уменьшением поверхностной

плотности анионов, то есть, данные вещества функционировали, как анионный ориентант для ионно-сурфактантного метода управления жидкокристаллическими материалами. Рассмотренные соединения могут существенно расширить функциональные возможности ионно-сурфактантного метода, в частности появляется возможность реализации модификации поверхностного сцепления на двух противоположных участках межфазной границы путем использования смеси катионного и анионного сурфактантов.

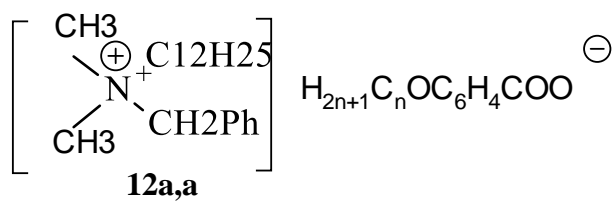
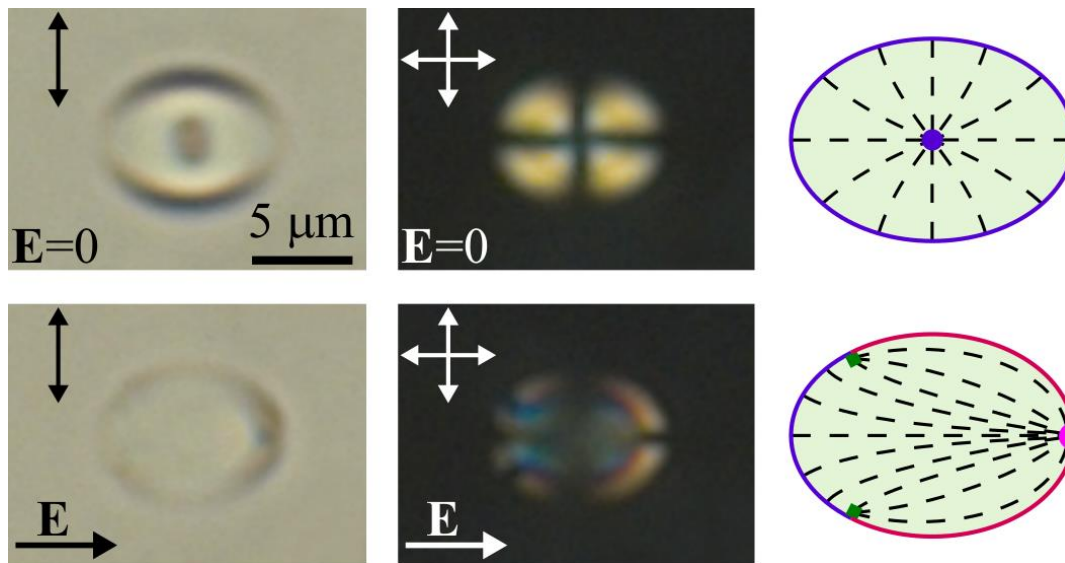
Работа выполнена частично при финансировании по проекту междисциплинарных интеграционных исследований СО РАН.

Список литературы / References

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия; 2005, 240 с. [Lange K.R. Surfactants: A Practical Handbook. Hanser Pub Inc; 1999, 237 p.].
2. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск: Университетское, 1986. 104 с. [Cognard J. Alignment of nematic Liquid Crystals and Their Mixtures. London, New York, Paris: Gordon and Breach Science Publishers, 1982].
3. Proust J.E., Ter-Minassian-Saraga L., Guyon E. Orientation of a nematic liquid crystal by suitable boundary surfaces. *Solid State Commun.*, 1972, **11**, 1227–1230. DOI: 10.1016/0038-1098(72)90830-7.
4. Зырянов В. Я., Крахалев М. Н., Прищепа О. О., Шабанов А. В. Ориентационно-структурные превращения в каплях нематика, обусловленные ионной модификацией межфазной границы под действием электрического поля // *Письма в ЖЭТФ*. 2007. Т. 86, вып. 6. С. 440–445. [Zyryanov V. Ya., Krakhalev M. N., Prishchepa O. O., Shabanov A. V. Orientational structure transformations caused by the electric-field-induced ionic modification of the interface in nematic droplets. *JETP Letters*, 2007, **86** (6), 383–388. DOI: 10.1134/S0021364007180087].
5. Зырянов В. Я., Крахалев М. Н., Прищепа О. О., Шабанов А. В. Инверсная мода эффекта ионной модификации поверхностного сцепления в каплях нематика // *Письма в ЖЭТФ*. 2008. Т. 88, вып. 9. С. 688–692. [Zyryanov V. Ya., Krakhalev M. N., Prishchepa O. O., Shabanov A. V. Inverse regime of ionic modification of surface anchoring in nematic droplets. *JETP Letters*, 2008, **88** (9), 597–601. DOI: 10.1134/S002136400821011X].
6. Zyryanov V. Ya., Krakhalev M. N., Prishchepa O. O. Texture transformation in nematic droplets caused by ionic modification of boundary conditions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2008, **489**, 273/[599]–279/[605]. DOI: 10.1080/15421400802219189.
7. Krakhalev M. N., Prishchepa O. O., Zyryanov V. Ya. Inverse mode of ion-surfactant method of director reorientation inside nematic droplets. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, **512**, 152/[1998]–157/[2003]. DOI: 10.1080/15421400903050814.
8. Гардымова А. П., Зырянов В. Я. Эффект бистабильности в композитных полимерных пленках с каплями холестерического жидкого кристалла, допированного ионным сурфактантом // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2009. Вып. 4. С. 56–64. [Gardymova A. P., Zyryanov V. Ya. Effect of bistability in composite polymer films comprising cholesteric liquid crystal drops doped by ionic surfactant. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2009, 4, 56–64. (in Russ.)].
9. Гардымова А. П., Зырянов В. Я., Лойко В. А. Мультистабильность в пленке капсулированного полимером холестерического жидкого кристалла, допированного ионным сурфактантом // *Письма в ЖТФ*. 2011. Т. 37, вып. 17. С. 35–41. [Gardymova A. P., Zyryanov V. Ya., Loiko V. A. Multistability in polymer-dispersed cholesteric liquid crystal film doped with ionic surfactant. *Technical Physics Letters*, 2011, **37** (9), 805–808. DOI: 10.1134/S1063785011090094].
10. Гардымова А. П., Бурмитских А. В., Зырянов В. Я. Эффект памяти в каплях холестериков, допированных ионным сурфактантом // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2012. Вып. 4. С. 47–52. [Gardymova A. P., Burmitskikh A. V., Zyryanov V. Ya. Memory effect in cholesteric droplets doped with ionic surfactant. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2012, 4, 47–52. (in Russ.)].
11. Сутормин В. С., Крахалев М. Н., Прищепа О. О., Зырянов В. Я. Электроуправляемый локальный переход Фредерикса в слое нематического жидкого кристалла // *Письма в ЖЭТФ*. 2012. Т. 96, вып. 8. С. 562–567. [Sutormin V. S., Krakhalev M. N., Prishchepa O. O., Zyryanov V. Ya. Electrically controlled

- local Fréedericksz transition in a layer of a nematic liquid crystal. *JETP Letters*, 2012, **96** (8), 511–516. DOI: 10.1134/S0021364012200131].
12. Sutormin V. S., Krakhalev M. N., Prishchepa O. O., Lee W., Zyryanov V. Ya. Electro-optical response of an ionic-surfactant-doped nematic cell with homeoplanar–twisted configuration transition. *Optical Materials Express*, 2014, **4** (4), 810–815. DOI: 10.1364/OME.4.000810.
 13. Sutormin V. S., Krakhalev M. N., Prishchepa O. O., Zyryanov V. Ya. Electrically induced anchoring transition in nematics with small or zero dielectric anisotropy. *Liquid Crystals*, 2017, **44** (3), 577–581. DOI: 10.1080/02678292.2016.1225840.
 14. Sutormin V. S., Timofeev I. V., Krakhalev M. N., Prishchepa O. O., Zyryanov V. Ya. Orientational transition in the cholesteric layer induced by electrically controlled ionic modification of the surface anchoring. *Liquid Crystals*, 2017, **44** (3), 484–489. DOI: 10.1080/02678292.2016.1218557.
 15. Sutormin V. S., Krakhalev M. N., Prishchepa O. O., Zyryanov V. Ya. Electrically induced anchoring transition in cholesteric liquid crystal cells with different confinement ratios. *Liquid Crystals*, 2018, **45** (8), 1129–1136. DOI: 10.1080/02678292.2017.1416504.
 16. Паршин А. М., Сутормин В. С., Зырянов В. Я., Шабанов В. Ф. Влияние ионного сурфактанта на энергию сцепления жидкого кристалла с поверхностью, исследованное с использованием магнитных пороговых полей перехода Фредерикса // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2018. Т. 18, № 3. С. 59–66. [Parshin A. M., Sutormin V. S., Zyryanov V. Ya., Shabanov V.F. Influence of ionic surfactant on the anchoring energy of liquid crystal with a surface investigated using magnetic threshold fields of Freedericksz transition. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018. **18** (3), 59–66. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.59].
 17. Кузьменок Н. М., Михалёнок С. Г., Орёл А. С., Безбородов В. С., Крахалев М. Н., Сутормин В. С., Прищепа О. О., Зырянов В. Я. Синтез и исследование анизотропных солей аммония для создания жидкокристаллических материалов и устройств с варьируемым поверхностным сцеплением // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2018. Т. 18, № 4. С. 27–39. [Kuz'menok N. M., Mikhalyonok S. G., Arol A. S., Bezborodov V. S., Krakhalev M. N., Sutormin V. S., Prishchepa O. O., Zyryanov V. Ya. Synthesis and study of anisotropic ammonium salts for production of liquid-crystalline materials and devices with variable surface anchoring. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018. **18** (4), 27–39. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2018.4.27].
 18. Безбородов В. С, Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Лапаник В. И., Сосновский Г. М. Полупродукты получения жидкокристаллических и анизотропных материалов. *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2014. Т. 14. № 4. С. 59–73. [Bezborodov V. S., Mikhalyonok S. G., Kuz'menok N. M., Lapanik V. I., Sasnouski G. M. Intermediates for the preparation of liquidcrystalline and anisotropic materials. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014. **14** (4), 59–73. (in Russ.)].

Графический абстракт для иллюстрированного содержания



Orientalional transition in nematic droplet caused by anionic modification of surface anchoring under the action of dc electric field