

УДК: 547.92; 547.831

*Н. М. Кузьменок¹, С. Г. Михалёнок¹, А. С. Орёл¹, В. С. Безбородов*¹, М. Н. Крахалёв^{2,3},
В. С. Сутормин², О. О. Прищепа^{2,3}, В. Я. Зырянов²*

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И УСТРОЙСТВ С ВАРЬИРУЕМЫМ
ПОВЕРХНОСТНЫМ СЦЕПЛЕНИЕМ**

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

*E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

Получены разнообразные анизотропные четвертичные соли аммония, характеризующиеся специфическим взаимодействием с границей раздела и способные к формированию различных ориентационных структур жидкокристаллического слоя. Показано, что данные соли перспективны для создания более совершенных ЖК-композиций с поверхностным сцеплением, обусловленным ионными сурфактантами, а результаты исследований представляют несомненный интерес для разработчиков новых жидкокристаллических материалов и электрооптических устройств на их основе.

Ключевые слова: жидкокристаллические материалы, ионные сурфактанты, амины, кватернизация, электрооптические устройства, дисплеи.

DOI: 10.18083/LCApl.2018.4.27

*N. M. Kuz'menok¹, S. G. Mikhalyonok¹, A. S. Arol¹, V. S. Bezborodov*¹, M. N. Krakhalev^{2,3}, V. S. Sutormin²,
O. O. Prishchepa^{2,3}, V. Ya. Zyryanov²*

**SYNTHESIS AND STUDY OF ANISOTROPIC AMMONIUM SALTS
FOR PRODUCTION OF LIQUID-CRYSTALLINE MATERIALS AND DEVICES
WITH VARIABLE SURFACE ANCHORING**

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.

*E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

Various anisotropic quaternary ammonium salts characterized by a specific interaction with the interface and capable to form various orientational structures of liquid crystal layer, have been prepared. It has been shown that these salts are promising materials for creation of advanced LC compositions with surface anchoring caused by ionic surfactants. The obtained results are of undoubted interest for the developers of new liquid crystal materials and electro-optical devices based on them.

Key words: liquid crystals, ionic surfactants, amines, quaternization, electro-optical devices, displays.

Введение

Анизотропные полимерные материалы и сурфактанты – поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются для создания одно-родной ориентации молекул жидких кристаллов в устройствах отображения информации [1, 2]. Это связано с различием их химической структуры, обуславливающей специфику взаимодействия, сцепление и ориентацию молекул ЖК на поверхностях и границах раздела. Как правило, полимерные материалы обеспечивают планарную (тангенциальную) ориентацию молекул ЖК, а сурфактанты – гомеотропное (перпендикулярное) сцепление молекул ЖК с границей раздела и перпендикулярную ориентацию их на внутренних поверхностях в устройствах отображения информации.

Избирательная адсорбция анизотропных сурфактантов, различие ориентации и степени их упорядоченности на поверхностях органических и неорганических материалов могут способствовать различному сцеплению молекул ЖК с границами раздела и создавать условия для создания электрооптических ЖК-устройств с ионно-сурфактантным способом управления [3–9]. При этом специфика взаимодействия и ориентации молекул ЖК на поверхностях и границах раздела в значительной степени будет определяться и зависеть от типа и концентрации анизотропных поверхностно-активных веществ в матрице ЖК-материала.

Учитывая этот факт, очевидно, что поиск перспективных анизотропных сурфактантов, которые могут быть использованы для создания электрооптических ЖК-устройств отображения информации с варьируемым поверхностным сцеплением, является актуальной и практически важной задачей.

Эксперимент

Использованные в работе химические реактивы имели квалификацию «ч», «чда», «хч». Подготовку и очистку растворителей осуществляли традиционными методами. Спектры ^1H ЯМР растворов веществ в CDCl_3 получены на спектрометре *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*.

N,N-Диметилбензиламин (1б). К 200 мл водного раствора диметиламина, содержащего 1,36 моль диметиламина (определено титрованием 0,1 н раствором HCl в присутствии метилоранжа) прибавляют 75 мл (0,68 моль) при охлаждении проточной водой. Через 1 ч верхний органический слой отделяют и прибавляют твердый гидроксид натрия для сушки. К нижнему водному слою при охлаждении прибавляют 27 г (0,7 моль) гидроксида натрия и отделяют образовавшийся органический слой и объединяют с ранее выделенным. Перегоняют органический слой с дефлегматором, выделяя 88 г (96 %) N,N -диметилбензиламина. $T_{\text{кип}} = 183\text{--}184\text{ }^\circ\text{C}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5010$.

N,N-Диметилдодекан-1-амин (1д). К 300 мл водного раствора диметиламина, содержащего 2,25 моль диметиламина (определено титрованием 0,1 н раствором HCl в присутствии метилоранжа) добавляют при охлаждении 30 г гидроксида натрия, 100 мл бензола и 80 мл (0,33 моль) додецилбромида, колбу укупоривают и перемешивают 3 ч при температуре $30\text{--}35\text{ }^\circ\text{C}$. Затем при охлаждении добавляют еще 80 мл (0,33 моль) додецилбромида и 10 г гидроксида натрия, перемешивают при $18\text{ }^\circ\text{C}$ 12 ч, затем еще 80 мл (0,33 моль) додецилбромида и перемешивают в плотно укупоренной колбе 24 ч при $40\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$, контролируя ход реакции с помощью ГЖХ. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, отделяют органическую фазу и прибавляют 300 мл воды для промывки. Образуется стойкая белая эмульсия, к которой прибавляют 20 г твердой щелочи. Отделяют около 50 мл водной фазы, а остальное помещают в круглодонную колбу, из которой отгоняют водно-бензольную смесь. Отгон разделяют, водную часть отбрасывают, а бензольной экстрагируют водную часть реакционной смеси, прибавляя всякий раз по 50 мл чистого бензола. Бензольный экстракт возвращают в колбу с эмульсией. Эту процедуру повторяют три раза. Всего отгоняют около 200 мл воды с бензолом. В перегонной колбе образуется два четких слоя: верхний органический, нижний – водная щелочь. Разделяют в делительной воронке, экстрагируя нижний слой бензолом (3x100 мл). Сушат щелочью и, отогнав бензол, перегоняют в вакууме. Выделяют 199 г N,N -диметилдодекан-1-амин (86 %) с $T_{\text{кип}} = 110\text{--}112\text{ }^\circ$ при 3 мм рт. ст., $n_{\text{D}}^{20} = 1,4375$.

N,N-Диэтилбензиламин (1ж). К 16 г (0,22 моль) диэтиламина в 20 мл ацетона прибавляют 12,66 г (0,1 моль) бензилхлорида. Выдерживают при комнатной температуре 5 сут. Выпавший объемный осадок соли диэтиламмоний хлорида отфильтровывают (16,3 г). К маточному раствору прибавляют 30 мл воды и упаривают ацетон и избыток диметиламина на пленочном испарителе. Органическую часть отделяют, а водную экстрагируют эфиром (3x50 мл). Объединенные вытяжки промывают 20 мл раствора щелочи и сушат над натрий гидроксидом. После упаривания эфира остаток перегоняют в вакууме, выделяя 8,7 г (53 %) N,N-диэтилбензиламина, кипящего в интервале 92–94 °С при 15 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4990$.

N,N-Диэтилдодекан-1-амин (1з). К 20 мл (0,19 моль) диэтиламина в 20 мл ацетона прибавляют 23 мл (0,096 моль) додецилбромида и кипятят с обратным холодильником 6 ч. После выдерживания реакционной смеси при комнатной температуре в течение суток отфильтровывают 9,4 г бромида диэтиламмония и упаривают ацетон. Полученный маслообразный остаток промывают 40 мл 1 % раствора калий гидроксидом. Органический слой отделяют и сливают в приемник, а водный – экстрагируют эфиром (3x50 мл), объединяют с амином и сушат над твердым натрий гидроксидом. Из эфирного раствора удаляют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую в интервале 116–119 °С при 2 мм рт. ст. Выделяют 18,7 г (81 %) N,N-диэтилдодекан-1-амин, $n_D^{20} = 1,4443$.

N-Додецилморфолин (1и). Смешивают в колбе 25,2 г (0,289 моль) морфолина с 32 мл (33,5 г, 0,135 моль) додецилбромида, прибавляют 30 мл ацетона и кипятят с обратным холодильником 6 ч. При охлаждении выпадает осадок 25,5 г гидробромида морфолина, который отфильтровывают, промывая ацетоном. Ацетон упаривают, а к остатку приливают 100 мл 10 % раствора натрий гидроксидом. Отделяют верхний слой амина, а водный слой экстрагируют эфиром (3x 50 мл). Объединенные эфирные вытяжки смешивают с амином и сушат раствор над твердой щелочью. После упаривания эфира остаток перегоняют в вакууме, выделяя фракцию с $T_{кип.} 143–145$ °С при 2 мм рт. ст. Выделяют 28,3 г N-додецилморфолина (63 %). В холодильнике соединение твердеет, образуя белое парафинообразное вещество с $T_{пл} = 15$ °С.

N-Бензилпиперидин (1й). К 9,9 мл пиперидина (8,51 г, 0,1 моль) прибавляют 5,8 мл (6,33 г, 0,05 моль) бензилхлорида и 30 мл ацетона. Реакционная смесь разогревается и закипает. Через 0,5 ч выпадает хлорид пиперидиния. Отфильтровывают после охлаждения реакционной смеси 5,5 г соли. Ацетон упаривают и к остатку прибавляют 30 мл воды. Амин отделяют, а водный слой экстрагируют эфиром (3x30 мл). Объединенные экстракты сушат над твердой щелочью. Эфир упаривают, а остаток перегоняют в вакууме, выделяя 6,5 г (85 %) N-бензилпиперидина, кипящего в интервале 84–86 °С при 2,6 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,5251$.

Бензилдиметилфениламмоний хлорид (7). Кипятят с обратным холодильником смесь 5,1 мл (4,84 г или 0,04 моль) N,N-диметиланилина и 4,6 мл (5,06 г или 0,04 моль) бензилхлорида в 5 мл ацетона 2 суток. После охлаждения раствора отфильтровывают 0,5 г кристаллического вещества, которое промывают эфиром. Выход 5 %, $T_{пл} = 101–103$ °С с разл.

Аналогично были получены и другие четвертичные аммониевые соли (2а, б; 3а-д; 4, 5).

Триметилдодециламмоний бромид (2а). Выход 95,0 %, $T_{пл.} 232$ °С с разл.

Триэтилдодециламмоний бромид (2б). Выход 88,5 %, $T_{пл.} 138–140$ °С.

Бензилгексилдиметиламмоний хлорид (3а). Выход 75,6 %, $T_{пл.} 144–150$ °С.

Бензилдиметилдоктиламмоний хлорид (3б). Выход 83,2 %, $T_{пл.} 62–70$ °С.

Бензилдодецилдиметиламмоний хлорид (3в). Выход 88,8 %, $T_{пл.} 47–49$ °С.

Бензилдодецилдиметиламмоний бромид (3г). Выход 88,7 %, $T_{пл.} 40–44$ °С.

Бензилгексадецилдиметиламмоний хлорид (3д). Выход 92,7 %, $T_{пл.} 58–60$ °С.

Бензилдодецилдиэтиламмоний хлорид (4). Выход 67,5 %, $T_{пл.} 52–57$ °С.

N-Бензил-N-додецилморфолиний хлорид (5). Выход 59,4 %, $T_{пл.} 110–125$ °С.

1-Бензилпиридиний хлорид (9). Смесь 4,04 мл (3,95 г или 0,05 моль) пиридина, 6,3 г (0,05 моль) бензилхлорида в 10 мл ацетона кипятят 1 ч. После расслаивания реакционную смесь охлаждают и затвердевшее масло отфильтровывают. Получают 7 г гигроскопичного кристаллического вещества, которое высушивают в вакуум-эксикаторе. На воздухе кристаллы расплываются. Выход 67,9 %, $T_{пл} = 118–120$ °С.

Аналогично были получены и другие соли пиридиния (8а-в).

N-Октилпиридиний бромид (8а). Выход 67,8 %, $T_{пл}$ 36–39 °С.

N-Додецилпиридиний бромид (8б). Выход 98,0 %, $T_{пл}$ 47–50 °С.

N-Гексадецилпиридиний бромид (8в). Выход 97,2 %, $T_{пл}$ 62–69 °С.

N¹,N²-Дибензил-N¹,N¹,N²,N²-тетраметилгексан-1,6-диаммоний бромид (10в). Смешивают 5,1 мл (4,84 г или 0,04 моль) N,N-диметиланилина и 3,1 мл (4,88 г или 0,02 моль) 1,6-дибромгексана в 10 мл ацетона и кипятят реакционную смесь 24 ч. После частичного упаривания ацетона и охлаждения отделяют фильтрованием полученный продукт. Выход 17,5 %, $T_{пл}$ 173–183 °С с разл.

N¹,N²-Дибензил-N¹,N¹,N²,N²-тетраметилэтан-1,2-диаммоний хлорид (11а). К 7,4 мл (5,8 г или 0,05 моль) N¹,N¹,N²,N²-тетраметилэтан-1,2-диамина прибавляют при комнатной температуре 12,3 мл (12,6 г или 0,1 моль) бензилхлорида. Реакционная смесь разогревается и ее охлаждают проточной водой, при этом она полностью затвердевает. После охлаждения продукт кристаллизуют из этанола и выделяют 11,5 г бесцветных крупных кристаллов. После частичного упаривания маточного раствора и добавления ацетона отделяют еще 2 г мелкокристаллического вещества. Выход 73,2 %, $T_{пл}$ 211–213 °С с разл.

N¹,N²-Додецил-N¹,N¹,N²,N²-тетраметилэтан-1,2-диаммоний бромид (11б). К 3,7 мл (2,9 г или 0,025 моль) N¹,N¹,N²,N²-тетраметилэтан-1,2-диамина в 10 мл ацетонитрила прибавляют 11,97 мл (12,45 г или 0,05 моль) додецилбромида и кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. После охлаждения и прибавления 5 мл ацетона отфильтровывают продукт. Выход 64,5 %, $T_{пл}$ 160–165 °С.

Аналогично были получены и другие четвертичные аммониевые соли (10а, б; 11б, в).

N¹,N²-Дидодецил-N¹,N¹,N²,N²-тетраметилбутан-1,4-диаммоний бромид (10а). Выход 75,7 %, $T_{пл}$ 91–94 °С.

N¹,N²-Дидодецил-N¹,N¹,N²,N²-тетраметилгексан-1,6-диаммоний бромид (10в). Выход 97,4 %, $T_{пл}$ 235–238 °С с разл.

N¹,N²-Дигексадецил-N¹,N¹,N²,N²-тетраметилэтан-1,2-диаммоний бромид (11в). Выход 74,0 %, $T_{пл}$ 54–70 °С.

Обсуждение результатов

Четвертичные аммониевые соли (ЧАС) занимают центральное место в группе поверхностно-активных катионных соединений [10, 11]. Поверхностно-активные четвертичные аммониевые соли – сурфактанты обладают комплексом полезных свойств, сочетая в себе смачивающие, пенообразующие, антикоррозионные и гидрофобизирующие действия. Достоинства четвертичных аммониевых солей заключаются в том, что они стабильны, хорошо растворимы в воде, не имеют запаха и даже в большом разбавлении проявляют антимикробное действие, являясь безвредными для организма человека. Как и все соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами, они нейтральны на лакмус и диссоциированы в водном растворе. Растворы солей устойчивы по отношению к теплу, холоду, растворам щелочей и разбавленным кислот. Благодаря этим ценным физико-химическим свойствам четвертичные аммониевые соединения 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.

Общие подходы синтеза четвертичных аммонийных солей, как правило, основаны на взаимодействии соответствующих третичных аминов с галоидными алкилами. При этом, несмотря на разнообразие синтетических схем, субстратов и реагентов, позволяющих получать один и тот же целевой продукт, всегда приходится проводить анализ и выбирать наиболее оптимальный метод, при использовании которого достигается наиболее высокий выход необходимых четвертичных аммонийных солей. Так, например, из трех возможных вариантов синтеза алкилдиметилбензил-аммоний бромидов наиболее предпочтительными являются кватернизация диметилбензиламина алкилбромидами (метод I) и диметилалкиламина бензилбромидом (метод III), поскольку взаимодействие диметилбензиламина с газообразными метилбромидом (метод II) протекает медленно и сопровождается низким выходом конечных продуктов (рис. 1).

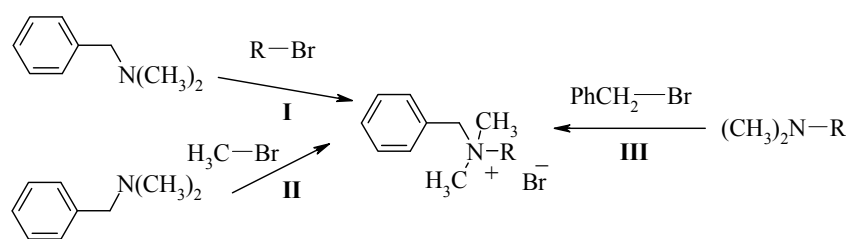


Рис. 1. Схема синтеза четвертичных солей аммония

Fig. 1. Synthetic pathway for preparation of quaternary ammonium salts

Таким образом, выбор оптимальной комбинации третичного амина и галоидного алкила при получении четвертичной аммонийной соли позволяет не только осуществить реакцию с preparativным выходом, но и минимизировать вероятность протекания побочных реакций элиминирования галогенводородных кислот под действием оснований и реакций переалкилирования, приводящих к образованию нежелательных смесей. Кроме того, варьирование галоидных алкилов открывает перспективу получения четвертичных аммонийных солей, различающихся анионами, без дополнительных реакций ионного обмена.

Синтез тетраалкиламмоний галогенидов

С целью расширения ассортимента третичных аминов, вводимых в реакцию кватернизации и поиска оптимальных условий проведения реакций, кроме коммерчески доступных аминов был осуществлен синтез ряда третичных аминов (**1**) с использованием вторичных алифатических (диметил и диэтиламинов) и гетероциклических гидрированных азинов (морфолин и пиперидин).

Амины (**1а-й**) получали взаимодействием соответствующих галоидных алкилов или бензилгалогенидов с диметил-, диэтиламинами, морфолином и пиперидином (рис. 2).

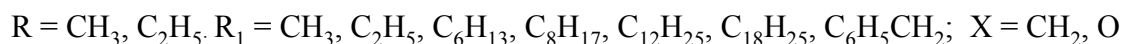
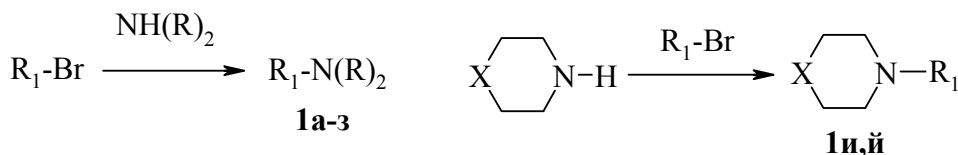


Рис. 2. Схема синтеза третичных аминов

Fig. 2. Synthetic pathway for preparation of tertiary amines

Взаимодействие триметил- и триэтиламинов с додецилбромидом использовали для получения

триметилдодецил- и триэтилдодециламмоний бромидов (**2а, б**) (рис. 3).

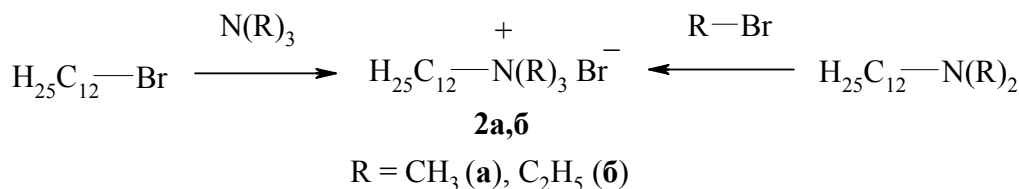


Рис. 3. Схема синтеза триметилдодецил- и триэтилдодециламмоний бромидов

Fig. 3. Synthetic pathway for preparation of trimethyl-dodecyl- and triethyl-dodecylammonium bromides

Кватернизация диметилдодецил- и диэтилдодециламинов метил- или этилбромидами, также как и хлоридами, протекает медленно и сопровождается низким выходом соответствующих продуктов реакции (**2а, б**).

Следует отметить, что взаимодействие диметилдодецил- и диэтилдодециламинов с метил- или этилиодидами может приводить к более высоким выходам соответствующих солей. Однако, к сожалению, иодиды в отличие от тетраалкиламмоний хлоридов и бромидов ограниченно могут использоваться для ориентации молекул ЖК на поверхностях и создания электрооптических ЖК-устройств отображения информации с ионно-сурфактантным способом управления.

Синтез бензалконий галогенидов

Бензалконий галогениды – важный класс катионных поверхностно-активных веществ с широким спектром промышленного применения. Они используются в качестве консервантов для офтальмологических, назальных и парентеральных препаратов и продуктов, в качестве местного дезинфицирующего средства, антисептиков для медицинского оборудования и др. В процессе выполнения проекта были разработаны препаративные методы синтеза новых бензилтриалкиламмоний галогенидов кватернизацией третичных аминов галоидными алкилами.

Синтез хлоридов (**3а-в, д**) осуществляли бензилированием соответствующих диметилалкиламинов, а бромид (**3г**) – алкилированием *N,N*-диметилбензиламина, при этом выход солей (**3а** и **3г**), полученных при изменении комбинации реа-

гентов и различающихся анионами, оказался тождественным (около 89 %) (рис. 4).

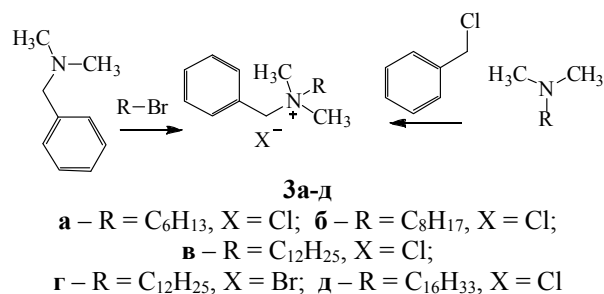


Рис. 4. Схема синтеза бензалконий галогенидов

Fig. 4. Synthetic pathway for preparation of benzalkonium halogenides

Для синтеза бромидов и хлоридов были получены третичные амины (*N,N*-диэтилбензиламин и *N,N*-диэтилдодекан-1-амин), которые были вовлечены в аналогичные реакции с участием додецилбромидом и бензилхлоридом соответственно. Однако оказалось, что кватернизация гладко происходит только в случае бензилирования с выделением хлорида (**4**) с выходом 67,5 %. Увеличение времени и температуры реакции, замена растворителя (ацетон, *ацетонитрил*, толуол) не позволили выделить ожидаемый бромид *N*-бензил-*N,N*-диэтилдодекан-1-аммония, привели к выделению гидробромид исходного амина и образованию смолообразных окрашенных продуктов. Последние представляют собой продукты полимеризации алкена, полученного в результате элиминирования бромистого водорода под действием *N,N*-диэтилбензиламина, выступающего в этой реакции в качестве основания (рис. 5).

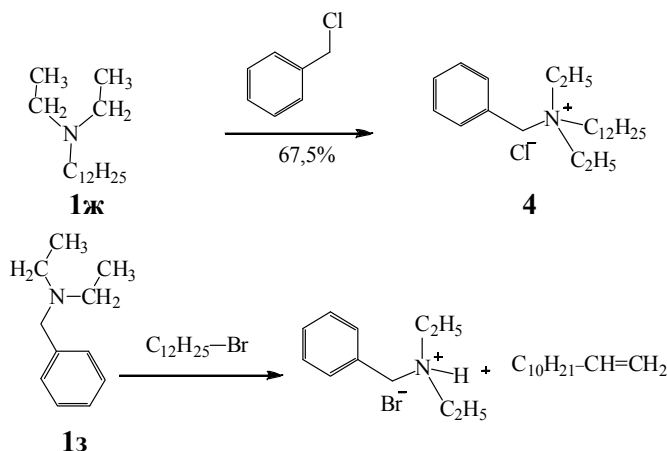


Рис. 5. Схема синтеза галогенидов *N*-бензил-*N,N*-диэтилдодекан-1-аммония

Fig. 5. Synthetic pathway for preparation of *N*-benzyl-*N,N*-diethyl-dodecane-1-ammonium halogenides

Введение в реакцию кватернизации пространственно затрудненных аминов (**1и**) и (**1й**) делает предпочтительной комбинацию реагентов, предполагающую участие в реакции нуклеофильного замещения активного бензилхлорида, а не

первичного алкилбромид с длинной алифатической цепью, поскольку в последнем случае стерические препятствия S_N2 реакции становятся непреодолимыми, и начинает преобладать процесс элиминирования (рис. 6).

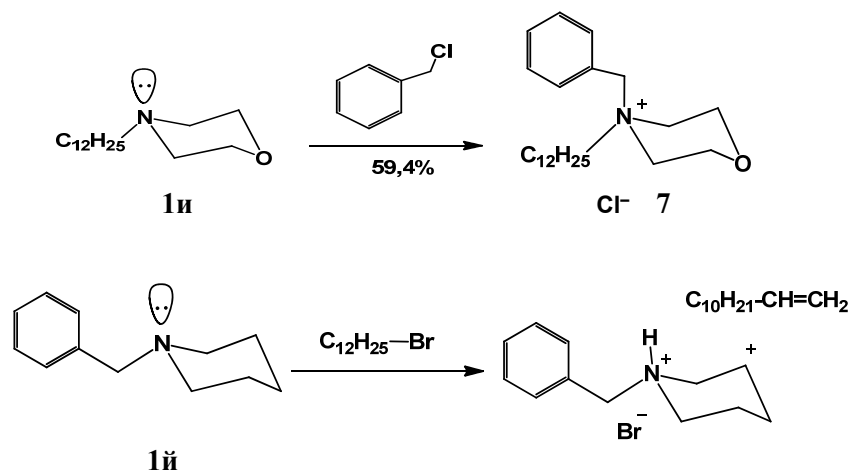


Рис. 6. Схема кватернизации пространственно затрудненных аминов

Fig. 6. Scheme of quaternization of spatially hindered amines

Очевидно, что объемные заместители аминов (**1и**) и (**1й**) занимают экваториальное положение и обуславливают необходимость атаки галоидным алкилом с тыла (с противоположной стороны), которой препятствуют аксиальные атомы водорода в 3-ем и 5-ом положениях шести-

членного цикла. Для атаки с тыла необходима инверсия цикла в энергетически менее выгодную конформацию с аксиальным расположением объемного заместителя, что определяет энергию активации этого процесса и делает его неблагоприятным (рис. 7).

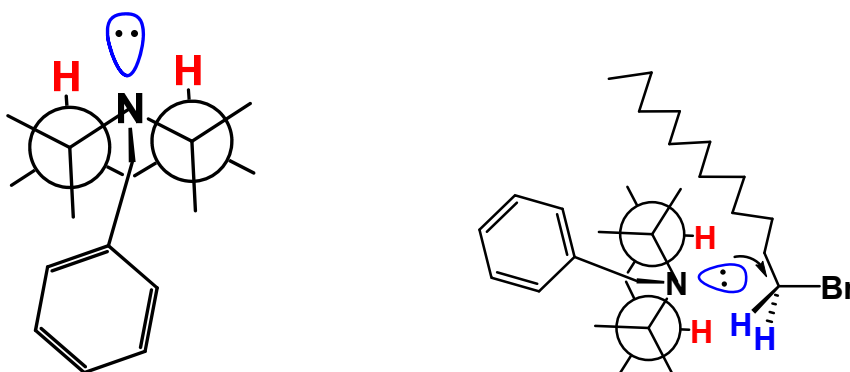
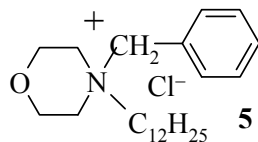


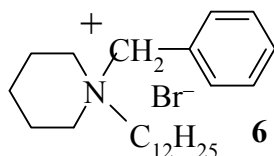
Рис. 7. Схема кватернизации пространственно затрудненных аминов

Fig. 7. Scheme of quaternization of spatially hindered amines

Эти предположения подтверждаются реакцией N-додецилморфолина с бензилхлоридом в ацетонитриле, в результате которой с выходом 59 % был получен хлорид N-бензил-N-додецилморфолина (5).



Комбинация реагентов при попытке получения бромиды N-бензил-N-додецилпиперидиния (6) с участием N-бензилпиперидина и додецилбромида, как и в описанном выше примере, оказалась неуспешной, что также находится в соответствии с изложенными выводами.



Кроме стерических затруднений, создаваемых объемными заместителями в третичных аминах или в гетероциклических соединениях с третичным атомом азота в кольце, существенным

фактором, влияющим на скорость реакции нуклеофильного замещения, доступность и выход соответствующих четвертичных аммонийных солей, является нуклеофильность вводимого в реакцию амина. Снижение нуклеофильности азота, связанное с его положительным мезомерным эффектом (+M) в случае ароматических аминов, не позволило осуществить кватернизацию N,N-диметиланилина даже таким активным алкилирующим агентом, как бензилхлорид в апротонных полярных (ацетоне, ацетонитриле) или неполярных (толуол) растворителях при температуре 50–100 °С. Целевой продукт (7) в этих реакциях был выделен в виде соли с выходом не более 5 %.

Однако анализ литературных данных показал, что успешная кватернизация N,N-диметиланилина бензилхлоридом согласно методике, описанной в патенте [12], возможна в водном метаноле (1:3) при температуре 70 °С с соотношением растворитель–реагенты (1:2) (рис. 8).

Использование условий, благоприятствующих протеканию реакции по S_N1 механизму, и сольватационные эффекты протонных растворителей способствовали, по-видимому, гладкому протеканию кватернизации. Высаждение целевого продукта из ацетона позволило выделить его с выходом 95,5 %.

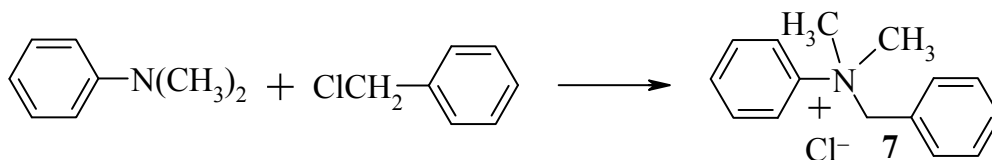


Рис. 8. Кватернизация N,N-диметиланилина бензилхлоридом

Fig. 8. Quaternization of N,N-dimethylaniline by benzyl chloride

Кватернизация пиридина галогидными алкилами

В реакциях, таких как кватернизация, в которых образование связи C–N происходит за счет неподеленной пары электронов атома азота, пиридина ведут себя аналогично третичным алифатическим или ароматическим аминам. Пиридин, участвуя в реакции как нуклеофил, трансформируется в пиридиновый катион, в котором сохраняется ароматический секстет и атом азота приобретает

формальный положительный заряд. Это превращение лежит в основе промышленного синтеза катионоактивного ПАВ, известного под названием «катапин». Стадию кватернизации осуществляют в спиртовом растворе при 90 °С в присутствии хлорида цинка (рис. 9).

Конечный продукт представляет собой светло-коричневую мазеобразную массу, хорошо растворимую в воде и спирте. Состав продукта (% мас.): ПАВ – 81 %; воды – 14,5 %, примесей – 0,5 %.

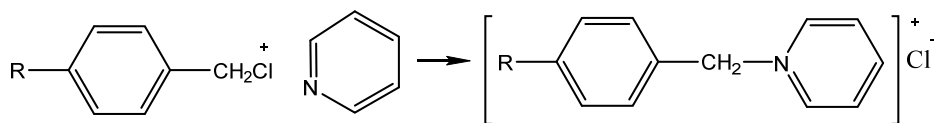


Рис. 9. Кватернизация пиридина замещенными бензилхлоридами

Fig. 9. Quaternization of pyridine by substituted benzyl chlorides

В процессе выполнения данных исследований был осуществлен синтез индивидуальных пиридиновых солей, обладающих дифильными свойствами, путем кватернизации пиридина алкилгалогенидами с длинной алифатической

цепью. Выбор температурного режима реакции и растворителя определялись возможностью протекания последующей перегруппировки образующейся соли с миграцией алкильной группы (рис. 10):

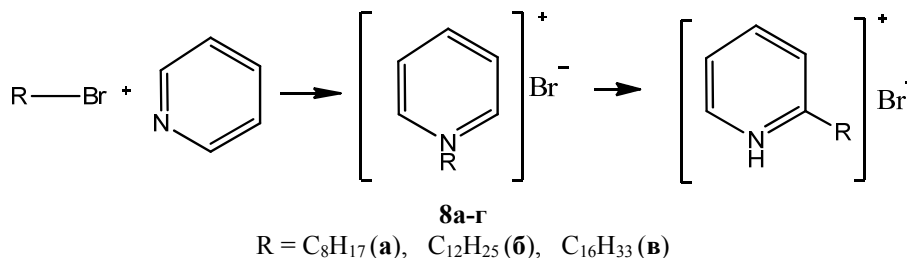


Рис. 10. Кватернизация пиридина галоидными алкилами

Fig. 10. Quaternization of pyridine by alkyl halogenides

Кватернизацию осуществляли кипячением эквимольных количеств реагентов в ацетонитриле в течение 3–5 ч с последующей кристаллизацией из смеси ацетонитрил–этилацетат или этилацетата.

N-Бензилпиридиний хлорид (**9**) в виде индивидуального соединения удалось выделить при нагревании эквимольных количеств пиридина с бензилхлоридом в ацетоне в течение 1 ч, после

чего при охлаждении четвертичная соль кристаллизовалась из реакционной смеси (рис. 11).

Осуществление реакции в ацетонитриле приводит к маслообразному продукту, аналогичному по физическим характеристикам описанному выше «катапину», что связано, вероятно, с миграцией бензильной группы в α-положение и образованием смеси соединений.

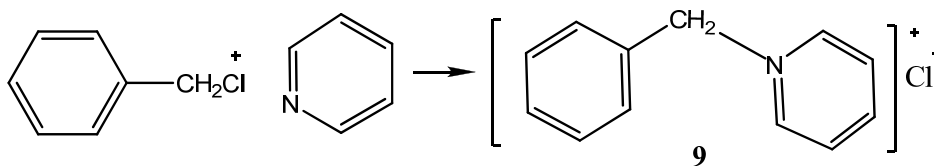


Рис. 11. Кватернизация пиридина бензилхлоридом

Fig. 11. Quaternization of pyridine by benzyl chloride

Синтез дифильных соединений на основе четвертичных аммонийных солей типа «GEMINI»

С целью синтеза новых дифильных соединений типа «*Gemini*» для использования в качестве специальных добавок в устройствах отображения информации в настоящей работе осуществлен синтез *bis*-четвертичных аммонийных солей с конце-

выми аммонийными группами, удаленными друг от друга на два, четыре и шесть углеродных атомов. Синтез новых *bis*-четвертичных аммониевых солей (**10а-д**, **11а-в**) осуществлялся двумя общими методами: взаимодействием α,ω -дигалогензамещенными алканами с третичными аминами (метод А) и взаимодействием *bis*-третичных аминов с галоидными алканами (метод Б) (рис. 12):

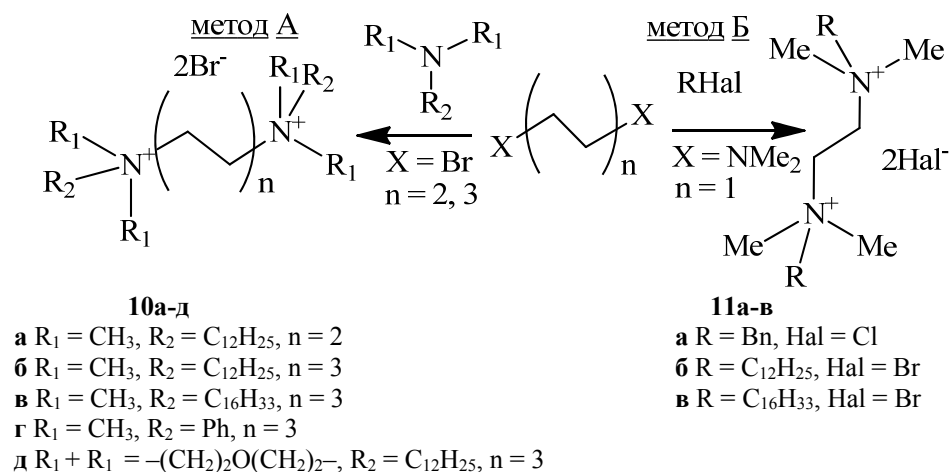


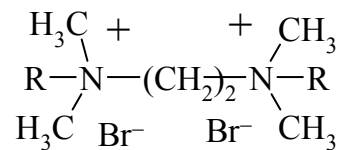
Рис. 12. Схема синтеза четвертичных солей аммония типа «*Gemini*»

Fig. 12. Synthetic pathway for preparation of quaternary ammonium salts of «*Gemini*» type

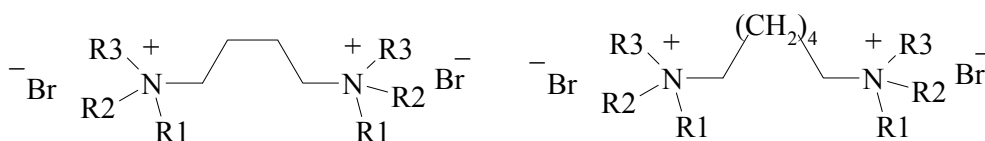
Кватернизацию третичных аминов 1,4- и 1,6-дибромалканами по методу А проводили кипячением в апротонных полярных растворителях (ацетон, ацетонитрил) от нескольких часов до нескольких суток, при этом выход солей **10а-с** достигал 76–97 %. Введение в реакцию третичных аминов с низкой нуклеофильностью, таких как N,N-диметиланилин, или пространственно затрудненных гетероциклических аминов, например N-додецилморфолина, не позволило получить целевые соли с выходом, превышающим 15–17 %. Реакцией N¹,N¹,N²,N²-тетраметилэтан-1,2-диамина с бензилхлоридом, додецил- и цетилбромидами (по методу Б) получены соответствующие соли **11а-в** с выходами 64–73 %.

Таким образом, в процессе проведенных исследований было установлено, что N,N-тетраме-

тилэтилендиамин является наиболее предпочтительным полупродуктом получения *bis*-солей, содержащих этилендиаминовый фрагмент, поскольку взаимодействие 1,2-дибром(хлор)этана с соответствующими третичными аминами не позволяет получать аналогичные *bis*-соли аммония с высоким выходом и часто сопровождается образованием побочных продуктов.



Взаимодействие 1,4-дибромбутана и 1,6-дибромгексана с триалкаминами может быть успешно использовано для получения соответствующих тетраалкильных *bis*-солей.



Низкая нуклеофильность третичных аминов, таких как N,N-диметиланилин, связанная с наличием арильного фрагмента, обуславливает малый выход продуктов кватернизации и сложность выделения их из реакционной среды.

Ориентирующее действие тетралкиламмоний галогенидов

Было исследовано влияние синтезированных соединений на ориентацию жидкого кристалла на границе раздела с твердой поверхностью (стеклом) и с жидкостью (водой). В качестве ЖК использовали широко известный 4'-н-пентил-4-циано-бифенил (5ЦБ), образующий нематическую фазу в диапазоне температур от 24 °С до 35 °С.

Исследования ориентирующего влияния соединений на твердой поверхности проводились в ЖК-ячейках типа сэндвич, которые состояли из двух стеклянных подложек и нематического слоя между ними. На стеклянные подложки предварительно наносились ориентирующие слои методом вытягивания подложек из 0,01 % (по весу) водного раствора исследуемых соединений или методом центрифугирования 0,1 % (по весу) спиртового (водного) раствора соединений. Две подложки в ЖК-ячейке разделялись спейсерами толщиной 5 мкм. Заполнение зазора жидким кристаллом производилось капиллярным методом.

Для исследования ориентирующего влияния соединений на границе с жидкостью изготавливались эмульсии ЖК 5ЦБ в воде с предварительно растворенным в ней рассматриваемым соединением. Смесь с весовым соотношением компонентов вода : соединение : ЖК = 1:0,001:0,05 механически перемешивалась, в результате чего получалась эмульсия с каплями ЖК размером от 2 до 100 мкм. Затем эмульсия помещалась между двумя стеклами, зазор между которыми составлял около 1 мм.

Влияние исследуемых соединений на поверхностное сцепление определялось по ориентационным структурам, формирующимся в плоских слоях и в каплях ЖК. Исследование ориента-

ционных структур ЖК проводилось методом поляризационной микроскопии посредством идентификации оптических текстур, наблюдаемых с использованием микроскопа *Axio Imager.A1m* (Carl Zeiss).

В плоской ячейке со стеклянными подложками, которые не покрывались сурфактантами, реализуются тангенциальные граничные условия (рис. 13, *a*). В эмульсии ЖК в воде без добавки соединений формируются капли с биполярной конфигурацией (рис. 13, *b, c*), характерной для тангенциальных граничных условий. Таким образом, если исследуемое соединение имеет тенденцию ориентировать ЖК тангенциально, то будут наблюдаться оптические текстуры, подобные показанным на рис. 13. В противном случае будут формироваться иные структуры, например, гомеотропная ориентация ЖК в плоской ячейке или радиальная конфигурация в каплях ЖК при гомеотропных граничных условиях.

Полученные результаты систематизированы в таблице. Как видно, для использования в качестве планарного (тангенциального) сурфактанта из всего перечня синтезированных веществ наиболее всего подходят четвертичные соли аммония (**7** и **10в**), в молекулярную структуру которых входят фенильные фрагменты, и при этом отсутствуют длинные алкильные цепочки.

Следует отметить, что по итогам работы получен ряд результатов, которые могут быть полезны для развития ионно-сурфактантного способа переориентации жидких кристаллов и расширения наших исследований анизотропных материалов и методов их получения [13]. Так, например, следует обратить внимание на соединения (**2а**, **3е**, **11б**, **11в**) и другие им аналогичные четвертичные соли аммония (табл.), которые обеспечивают гомеотропную ориентацию молекул ЖК-материала. Данные сурфактанты в случае их растворения в ЖК и диссоциации на ионы способны стать конкурентами широко используемому в настоящее время катионному сурфактанту – цетилтриметиламмоний бромиду (ЦТАБ).

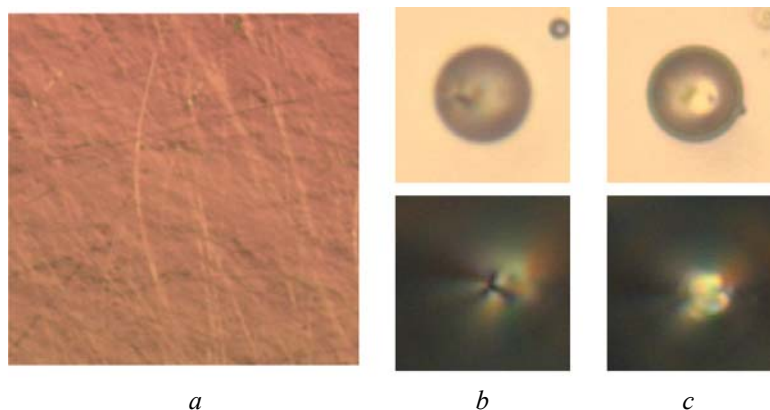


Рис. 13: *a* – Фотография слоя ЖК 5ЦБ между стеклянными подложками, сделанная в геометрии скрещенных поляризаторов; *b, c* – фотографии биполярной капли ЖК в воде, сделанные в геометрии с выключенным анализатором (верхний ряд) и в скрещенных поляризаторах (нижний ряд) для случая, когда микроскоп сфокусирован на нижний (слева) и верхний (справа) бужумы, соответственно

Fig. 13: a – Photo of the liquid crystalline layer of 5CB placed between glass substrates, taken in crossed polarizers; *b, c* – photos of the bipolar liquid crystalline droplet in water, taken with a switched-off analyzer (top row) and in crossed polarizers (bottom row) for the cases when the microscope is focused at the bottom boojum (left) and the top boojum (right), respectively

Таблица. Ориентирующее влияние синтезированных солей

Table. Orienting influence of the synthesized salts

№ соединения	Ориентация 5ЦБ на стеклах, покрытых соединением, в плоской ячейке	Граничные условия в каплях 5ЦБ, эмульгированного в воде с добавкой соединения
2а	Гомеотропная	Гомеотропные
3а	Не гомеотропная	Гомеотропные; имеются капли с вытекшей радиальной структурой
3е	Гомеотропная	Гомеотропная
8а	Не гомеотропная	Гомеотропные; имеются капли с вытекшей радиальной структурой
9	Не гомеотропная	Гомеотропные; имеются капли с вытекшей радиальной структурой
7	Не гомеотропная	Тангенциальные
11а	Не гомеотропная	Гомеотропные; имеются капли с вытекшей радиальной структурой
11б	Гомеотропная	Гомеотропная
11в	Гомеотропная	Гомеотропная
10в	Не гомеотропная	Тангенциальные

Выводы

Таким образом, в процессе проведенных исследований были получены разнообразные анизотропные четвертичные соли аммония, характеризующиеся специфическим взаимодействием с границей раздела и способные к формированию различных ориентационных структур жидкокристаллического слоя. Показано, что третичные амины, бис-амины, насыщенные циклические амины и

соли пиридиния могут быть использованы для синтеза новых анизотропных сурфактантов с различными противоионами, которые могут быть перспективны для создания более совершенных ЖК-композиций с ионно-сурфактантным способом переориентации молекул. Следует добавить, что полученные результаты представляют несомненный интерес для разработчиков новых жидкокристаллических материалов и оптоэлектронных устройств на их основе.

Работа выполнена частично при поддержке БРФФИ (грант № X16P-110) и РФФИ (грант № 16-53-00073).

Список литературы / References

1. 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].
2. Takato H., Hasegawa M., Koden M., Itoh N., Hasegawa R., Sakamoto M. Alignment technologies and applications of the liquid crystal devices. London and New York : Taylor & Francis, 2005, 263 p.
3. Зырянов В. Я., Крахалев М. Н., Прищепа О. О., Шабанов А. В. Ориентационно-структурные преобразования 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. and 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].
4. 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].
5. 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 homeopolar-twisted configuration transition. *Optical Materials Express*, 2014, **4** (4), 810–815. DOI: 10.1364/OME.4.000810.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Паршин А. М., Сутормин В. С., Зырянов В. Я., Шабанов А. В. Влияние ионного сурфактанта на энергию сцепления жидкого кристалла с поверхностью, исследование 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 A.V. Influence of ionic surfactant on the anchoring energy of liquid crystal with a surface investigated using magnetic threshold fields of Fredericksz transition. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018. **18** (3), 59–66. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.59].
10. Lange K.R. Surfactants : A Practical Handbook. Hanser Pub Inc, 1999, 237 p.
11. Armstrong D.W., Stine G.Y. Separation and Quantitation of Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants by TLC. *J. Liq. Chromatogr.*, 1983, **6** (1), 23–33. DOI: 10.1080/01483918308066867.
12. European patent № EP0791575A1. Method of synthesis of a quaternary ammonium salt / Nakano S; publ. 27.08.1997; right holders: Nippon Paint Co Ltd.
13. Безбородов В. С., Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Лапаник В. И., Сосновский Г. М. Полупродукты получения жидкокристаллических и анизотропных материалов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 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 liquid crystalline and anisotropic materials. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, **14** (4), 59–73 (in Russ.)].

Поступила в редакцию 7.11.2018 г.
Received 7 November 2018