

УДК 547.92; 547.831

**В. С. Безбородов¹, А. В. Финько^{2,3}, С. Г. Михалёнок¹, Я. И. Дериков², Г. А. Шандрюк²,
Н. М. Кузьменок¹, А. С. Орёл¹, О. Н. Карпов², Р. В. Тальрозе²**

АНИЗОТРОПНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 6-АРИЛОКСИГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

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

²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Ленинский проспект, д. 29, 119991 Москва, Россия

³Московский государственный университет, химический факультет,
Ленинские горы, д. 1/3, 119991 Москва, Россия
E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

Представлены метод синтеза и физико-химические свойства новых анизотропных производных 6-арилоксигексановой кислоты. Полученные мезоморфные соединения: 2'-хлор-4''-(транс-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ол (I), 6-((2'-хлор-4''-(транс-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси)гексановая кислота (II) и 8-((2'-хлор-4''-(транс-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси)окт-1-ен-3-он (III) были использованы для создания анизотропных нанокмозитов и изучения их свойств. Установлено, что эти соединения являются эффективными компонентами анизотропных нанокмозитов, включая полимерные.

Ключевые слова: анизотропия, жидкие кристаллы, нанокмозиты, физико-химические и оптические свойства анизотропных нанокмозитов.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.2.24

**V. S. Bezborodov¹, A. V. Finko^{2,3}, S. G. Mikhalyonok¹, Y. I. Derikov², G. A. Shandryuk²,
N. M. Kuz'menok¹, A. S. Arol¹, O. N. Karpov², R. V. Talroze²**

ANISOTROPIC DERIVATIVES OF 6-ARYLOXYHEXANOIC ACID AND NANOCOMPOSITES ON THEIR BASE

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

²A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, 29 Leninsky pr., Moscow, 119991, Russia

³Moscow State University, Chemistry Department, 1/3 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia
E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

The method of synthesis and physicochemical properties of new anisotropic derivatives of 6-aryloxyhexanoic acid are presented. The prepared mesomorphic compounds: 2'-chloro-4''-(trans-4-butylcyclohexyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-ol (I), 6-((2'-chloro-4''-(trans-4-butylcyclohexyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)oxy)hexanoic acid (II) and 8-((2'-chloro-4''-(trans-4-butylcyclohexyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)oxy)oct-1-en-3-one (III) were used to obtain anisotropic nanocomposites and study their properties. It has been established that these compounds are effective components of anisotropic nanocomposites, including polymeric ones.

Key words: anisotropy, liquid crystals, nanocomposites, physical-chemical and optical properties of anisotropic nanocomposites.

Введение

Анизотропные нанокompозиты относятся к новому поколению упорядоченных структурированных материалов и характеризуются разнообразием функциональных возможностей [1–3]. Одним из наиболее перспективных направлений создания подобных материалов является использование жидких кристаллов в комбинации с наночастицами. Известно, что жидкие кристаллы являются анизотропными жидкостями, которые могут влиять на упорядоченность внедренных наночастиц и обуславливать особенности их поведения и свойств под действием различных внешних факторов [4–8]. Анализ и перспективы использования жидких кристаллов в нанотехнологиях подробно рассмотрены в обзоре Диркинга и Шена [9]. Из активно развивающихся в последнее время научных направлений следует также отметить создание перспективных материалов на основе ЖК-полимерных нанокompозитов [10–13].

Данная работа является продолжением этих исследований и посвящена синтезу новых анизотропных производных 6-арилоксигексановой кислоты, а именно синтезу 2'-хлор-4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ола (**I**), 6-((2'-хлор-4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси)гексановой кислоты (**II**), 8-((2'-хлор-4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси)окт-1-ен-3-она (**III**) (рис. 1), созданию и изучению нанокompозитов на их основе.

К отличительным достоинствам этих соединений следует отнести наличие полифениленового (*n*-терфенильного) центрального фрагмента и функциональных групп (гидроксильной, карбоксильной, винилкетонной).

Карбоксильная функциональная группа, соединения **II**, обладая специфическим взаимодействием с наночастицами, создает условия для их равномерного распределения и локализации в анизотропных средах. Соединение **I**, несущее гидроксильную группу, не взаимодействуя с частицами напрямую, но образуя водородные связи с соединением **II**, может быть использовано в качестве модификатора в ЖК-композитах. Склонная к полимеризации винилкетонная группа соединения **III** вносит дополнительный вклад в стабилизацию наночастиц и их упорядочение в композитах.

Выбор полифениленов (*n*-терфенилов) был мотивирован тем, что такие соединения с жестким

стержнеобразным центральным ядром и высокой поляризуемостью молекул являются перспективными для получения эффективных жидкокристаллических композиций, анизотропных пленок с большим значением оптической анизотропии. Кроме этого, слабые конформационные изменения фрагментов молекул, обуславливающие сохранение их стержнеобразной формы, позволяют использовать *n*-терфенилы для получения хорошо упорядоченных анизотропных материалов. Таким образом, ярко выраженная стержнеобразная форма молекул, мезоморфные свойства, наличие активных функциональных групп позволяют использовать анизотропные полифенилены для создания перспективных материалов с широким спектром практического использования.

Следует добавить, что в качестве наночастиц были выбраны широко используемые CdSe/ZnS квантовые точки, стабилизированные олеиновой кислотой и обладающие хорошими люминесцентными свойствами. По нашему мнению, комбинация таких наночастиц с анизотропными производными 6-арилоксигексановой кислоты открывает новые возможности создания перспективных материалов для разнообразных устройств отображения, электроники, фотоники.

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 записывали на спектрометре *Bruker Avance-500* (500 МГц), внутренний эталон – тетраметилсилан (ТМС), ИК-спектры – на спектрофотометре *Specord 75 IR*. Масс-спектры высокого разрешения получали на приборах *Bruker microTOF II* и *Bruker maXis* в соответствии с методом, описанным в [14]. Температуры фазовых переходов, оптические текстуры определяли с помощью поляризационного оптического микроскопа (ПОМ) (ЛОМО Полам Л-213, Санкт-Петербург, Россия), оснащенного нагревательным столиком *Mettler Toledo FP-82 HT* и термостатом *Mettler Toledo FP-90*. Определение энтальпий фазовых переходов методом ДСК проводили с помощью *Mettler DSC 823E (Mettler Toledo, Швейцария)*.

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках *Silufol, Kieselgel 60 F₂₅₄*.

Для выделения индивидуальных веществ методом колоночной хроматографии использовали силикагель *Silicagel 40/100*.

Соединения (I–III) были синтезированы согласно схеме синтеза, представленной на рис. 1. 3-(*транс*-4-бутилциклогексилфенил)-6-(4-метоксифенил)циклогекс-2-енон (**1**) был получен согласно ранее опубликованным методам [15, 16].

4''-(*транс*-4-Бутилциклогексил)-2'-хлор-4-метокси-[1,1':4',1''-терфенил] (**2**). Пентахлорид фосфора (39,3 ммоль) добавляли к перемешиваемому раствору 3-(*транс*-4-бутилциклогексил-фенил)-6-(4-метоксифенил)циклогекс-2-енона (**1**) (26,2 ммоль) в 150 мл раствора толуола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании около 5 ч, после охлаждения до комнатной температуры добавляли 100 мл воды, и смесь перемешивали еще один час. Реакционную смесь выливали в воду (около 300 мл) и дважды экстрагировали метиленхлоридом. Органический слой сушили над сульфатом магния и фильтровали через силикагель. Растворитель удаляли. Полученный продукт кристаллизовали из этилацетата. $T_{ф.п.}$: Кр 97 °С Нф 265 °С Иф. Выход 71 %.

^1H ЯМР (δ , ppm, CDCl_3) 0,91 (т, J = 7,2 Гц, 3H, CH_3); 0,97–1,52 (м, 11H, $\text{CH}+5\times\text{CH}_2$); 1,82–1,94 (м, 4H, 2CH_2); 2,52 (тт, J = 3,8; 12,0 Гц, 1H, CH); 3,87 (с, 3H, OCH_3); 6,98 (д, J = 8,7 Гц, 2H, H_{Ar}); 7,31 (д, J = 7,9 Гц, 2H, H_{Ar}); 7,34 (д, J = 8,2 Гц, 1H, H_{Ar}); 7,44 (д, J = 8,7 Гц, 2H, H_{Ar}); 7,51 (дд, J = 1,5; 8,2 Гц, 1H, H_{Ar}); 7,54 (д, J = 8,2 Гц, 2H, H_{Ar}); 7,68 (д, J = 1,5 Гц, 1H, H_{Ar}).

4''-(*транс*-4-Бутилциклогексил)-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ол (**1**). 4''-(*транс*-4-Бутилциклогексил)-2'-хлор-4-метокси-[1,1':4',1''-терфенил] (**2**) (15,3 ммоль) помещали в 100 мл уксусной кислоты и 5 мл 59 % иодистоводородной кислоты. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч, охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Продукт дважды экстрагировали метиленхлоридом. Объединенные органические слои промывали разбавленным раствором тиосульфата натрия, воды и сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя продукт кристаллизовывали из смеси толуол-гептан.

$T_{ф.п.}$: Кр 151,1 °С Нф 251,8 °С Иф. Выход 69 %.

^1H ЯМР (δ , ppm, CDCl_3) 0,93 (т, J = 6,7 Гц, 3H, CH_3); 1,09 (тд, J = 13,8; 3,1 Гц, 2H, CH_2); 1,27–1,34 (м, 7H, $\text{CH}+3\times\text{CH}_2$); 1,50 (кд, J = 13,2; 3,1 Гц

2H, CH_2); 1,93 (т, J = 13,6 Гц, 2H, CH_2); 2,50–2,56 (м, 1H, CH); 5,16 (с, 1H, OH); 6,92 (д, J = 8,5 Гц, 2H, H_{Ar}); 7,31 (д, J = 8,1 Гц, 2H, H_{Ar}); 7,37–7,40 (м, 3H, H_{Ar}); 7,51 (дд, J = 8,1; 1,7 Гц, 1H, H_{Ar}); 7,54 (д, J = 8,1 Гц, 2H, H_{Ar}); 7,69 (д, J = 1,5 Гц, 1H, H_{Ar}).

Этил-6-[4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)-окси]гексаноат (**3**). 4''-(*транс*-4-Бутилциклогексил)-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ол (**1**) (0,015 моль) смешивали с этил-6-бромгексаноатом (0,02 моль) и 4,5 г K_2CO_3 и 0,16 г KI в 50 мл метилэтилкетона. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 22 ч, охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Продукт дважды перемешивали. экстрагировали хлористым метиленом. Объединенные органические слои промывали водой и сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя продукт перекристаллизовывали из этилацетата. $T_{ф.п.}$: Cr 123 °С SmA 220 °С N 265 °С I. Выход 72 %.

^1H ЯМР (δ , ppm, CDCl_3): 0,91 (т, J = 7,0 Гц, 3H, CH_3); 1,02–1,13 (м, 2H, CH_2); 1,26 (т, J = 7,1 Гц, 3H, CH_3); 1,21–1,36 (м, 7H, $\text{CH}+3\times\text{CH}_2$); 1,43–1,58 (4H, м, $2\times\text{CH}_2$); 1,72 (кв, J = 7,7 Гц, 2H, CH_2); 1,80–1,97 (м, 6H, $3\times\text{CH}_2$); 2,35 (т, J = 7,4 Гц, 2H, CH_2); 2,52 (тт, J = 12,2; 3,2 Гц, 1H, CH); 4,01 (т, J = 6,4 Гц, 2H, CH_2); 4,14 (кв, J = 7,1 Гц, 2H, CH_2); 6,96 (д, J = 8,7 Гц, 2H, H_{Ar}); 7,30 (д, J = 8,3 Гц, 2H, H_{Ar}); 7,37 (д, J = 8,0 Гц, 1H, H_{Ar}); 7,41 (д, J = 8,7 Гц, 2H, H_{Ar}); 7,50 (дд, J = 1,9 Гц, 8,0 Гц, 1H, H_{Ar}); 7,53 (д, J = 8,3 Гц, 2H, H_{Ar}); 7,67 (д, J = 1,6 Гц, 1H, H_{Ar}).

1-(5-((4''-(*транс*-4-Бутилциклогексил)-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси)пентил)циклопропан-1-ол (**4**). 0,79 г магниевой стружки покрывали слоем абсолютного эфира и при перемешивании добавляли 2,7 мл этилбромид в 10 мл абсолютного диэтилового эфира до полного растворения магния. В трехгорлую колбу помещали 0,01 моль этил-6-[4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси]гексаноата (**4**) в 200 мл абсолютного диэтилового эфира, добавляли 0,72 мл (20 мол. %) тетраизопропилорто-титаната и медленно по каплям при комнатной температуре и при постоянном перемешивании в течение 0,5 ч добавляли свежеприготовленный раствор этилмагнийбромид. После добавления всего этилмагнийбромид реакционную смесь выдерживали в течение 2 ч при комнатной температуре и к реакционной смеси добавляли 50 мл 10 % серной кислоты.

Эфирный слой отделяли, водную часть экстрагировали эфиром. Эфирные экстракты объединяли и сушили над $MgSO_4$. Растворитель удаляли, продукт кристаллизовали из изопропилового спирта. $T_{пл}$ 187 °С. Выход 64 %.

1H ЯМР (δ , ppm, $CDCl_3$): 0,42–0,53 (м, 2H, $CH_{2\text{циклопропил}}$); 0,71–0,82 (м, 2H, CH_2 циклопропил); 0,93 (т, $J = 7,0$ Гц, 3H, CH_3); 1,03–1,15 (м, 2H, CH_2); 1,22–1,39 (м, 7H, $CH+3\times CH_2$); 1,45–1,67 (м, 6H, $3\times CH_2$); 1,76–1,99 (м, 8H, $3\times CH_2$); 2,53 (тт, $J = 12,2$; 3,2 Гц, 1H, CH); 4,03 (т, $J = 6,4$ Гц, 2H, CH_2); 6,98 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,31 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,38 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H, H_{Ar}); 7,43 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,51 (дд, $J = 1,9$ Гц, 8,0 Гц, 1H, H_{Ar}); 7,54 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,69 (д, $J = 1,6$ Гц, 1H, H_{Ar}).

8-((4''-(транс-4-Бутилциклогексил)-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси)окт-1-ен-3-он (III). К раствору 0,0058 моль 1-(5-((2'-хлор-4''-(транс-4-бутилциклогексил)[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси)-пентил)циклопропан-1-ола (4) в 115 мл метанола и 2 мл воды добавляли при перемешивании раствор 1 мл брома в 9 мл метанола. Реакционную смесь выдерживали 10 мин и разбавляли 100 мл воды. Образовавшийся осадок 2-бромэтилкетона (5) отфильтровывали, промывали водой, растворяли в 30 мл CCl_4 . К полученному раствору добавляли 5 мг гидрохинона и 1,8 мл триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 80–90 °С, охлаждали и разбавляли 5 %-ным раствором серной кислоты. Органический слой отделяли, водную часть экстрагировали диэтиловым эфиром. Остаток, полученный после отгонки растворителя, хроматографировали на силикагеле. Полученный продукт кристаллизовали из смеси изопропилового спирта и этилацетата. Температуры фазовых переходов: Кр 55,2 °С Нф 123,4 °С Иф. Выход 78 %.

1H ЯМР (δ , ppm, $CDCl_3$): 0,91 (т, $J = 6,9$ Гц, 3H, CH_3); 1,02–1,12 (м, 2H, CH_2); 1,24–1,32 (м, 7H, $CH+3\times CH_2$); 1,45–1,57 (м, 4H, $2\times CH_2$); 1,68–1,77 (м, 2H, CH_2); 1,81–1,95 (м, 6H, $3\times CH_2$); 2,49–2,56 (м, 1H, CH); 2,65 (т, $J = 7,4$ Гц, 2H, CH_2); 4,02 (т, $J = 6,4$ Гц, 2H, CH_2); 5,84 (дд, $J = 10,5$; 1,2 Гц, 1H, CH_2); 6,23 (дд, $J = 17,7$; 1,1 Гц, 1H CH_2); 6,37 (дд, $J = 17,7$; 10,5 Гц, 1H, CH); 6,96 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,30 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,37 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H, H_{Ar}); 7,42 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,50 (дд, $J = 8,0$; 1,8 Гц, 1H, H_{Ar}); 7,53 (д, $J = 8,2$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,68 (д, $J = 1,8$ Гц, 1H, H_{Ar}).

6-((4''-(транс-4-Бутилциклогексил)-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси)гексановая кислота (II). Этил-6-[4''-(транс-4-бутилцикло-гексил)-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси]-гексаноат (3) 0,01 моль растворяли в смеси 30 мл ТГФ, 30 мл этилового спирта и 5 мл воды, добавляли 0,015 моль LiOH. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч, разбавляли водой, подкисляли до pH 6. Продукт экстрагировали дихлорметаном, промывали водой, сушили над безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя продукт перекристаллизовывали из этилацетата. Температуры фазовых переходов: Кр 133,3 °С Сма 205,7 Нф 260,2 °С Иф. Выход 98 %.

1H ЯМР (δ , ppm, $CDCl_3$): 0,92 (т, $J = 6,9$ Гц, 3H, CH_3); 1,08 (тт, $J = 13,9$; 3,2 Гц, 2H, CH_2); 1,24–1,33 (м, 7H, $3\times CH_2+CH$); 1,44–1,61 (м, 4H, $2\times CH_2$); 1,75 (дт, $J = 15,2$; 7,4 Гц, 2H, CH_2); 1,82–1,95 (м, 6H, $3\times CH_2$); 2,42 (т, $J = 7,4$ Гц, 2H, CH_2); 2,63–2,46 (м, 1H, CH); 4,02 (т, $J = 6,3$ Гц, 2H, CH_2); 6,97 (д, $J = 8,7$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,30 (д, $J = 8,2$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,37 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H, H_{Ar}); 7,42 (д, $J = 8,6$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,50 (дд, $J = 8,0$; 1,8 Гц, 1H, H_{Ar}); 7,53 (д, $J = 8,2$ Гц, 2H, H_{Ar}); 7,68 (д, $J = 1,7$ Гц, 1H, H_{Ar}).

Синтез квантовых точек (КТ). Квантовые точки CdSe синтезировали по методике, подробно описанной в [17]. Структуру и свойства наночастиц (НЧ) изучали методами ПЭМ, электронографического анализа и спектрофотометрии. Синтезированные НЧ имели размер 3,5 нм. Полидисперсность по размерам составила 7–10 %. Синтез КТ CdSe/ZnS (ядро/оболочка) проводили в соответствии с [18], применяя оксид кадмия (0,4 ммоль), ацетат цинка (4 ммоль) и олеиновую кислоту (17,6 ммоль), которые смешивали с 20 мл 1-октадецена. Реакционную смесь при интенсивном перемешивании нагревали в токе аргона до получения гомогенного раствора, затем при 280 °С вводили 0,4 ммоль селена, 4 ммоль порошка серы в 3 мл триоктилфосфина (ТОФ). После выдерживания при этой температуре в течение 5 мин реакционную смесь быстро охлаждали до комнатной температуры, делили на 5 равных частей. В каждую часть добавляли 15 мл ацетона и затем центрифугировали 10 мин при 6000 об/мин. Осадки объединяли и растворяли в 5 мл толуола. Для очистки квантовых точек эту операцию повторяли трижды.

Замещение олеиновой кислоты на поверхности НЧ на 6-арилоксигексановую кислоту (III). Готовили раствор 6-арилоксигексановой кислоты (III) в толуоле (концентрация 15 мг/мл) в соответствии с методом, описанным ранее в нашей работе [17]. Золь КТ добавляли в количестве, обеспечивающем 50-кратный избыток КТ по отношению к массе ароматической кислоты. Смесь при интенсивном перемешивании выдерживали при комнатной температуре 24 часа. Затем добавляли 3-кратный объемный избыток ацетона и центрифугировали при 6000 об/мин в течение 10 мин. Осадок отделяли. Вышеуказанную процедуру повторяли несколько раз до исчезновения признаков ароматической кислоты в супернатанте. Осадок сушили в атмосфере аргона и растворяли в толуоле.

Обсуждение результатов

Различные анизотропные производные бифенила, терфенила и других сопряженных полициклических ароматических соединений характеризуются слабыми конформационными изменениями фрагментов молекул, что позволяет использовать их для получения хорошо упорядоченных анизотропных ЖК-материалов и полимеров. Наиболее перспективными полупродуктами получения таких полифениленов являются 3,6-диарилциклогекс-2-еноны. Универсальный подход к синтезу разнообразных замещенных циклогекс-2-енонов был разработан и описан в наших предыдущих публикациях [15, 16]. Было показано, что соответствующие циклогексеноны могут быть получены с выходами 75–85 % без выделения промежуточных продуктов и без использования различных вспомогательных реагентов или межфазных катализаторов путем конденсации соответствующих солей Манниха с 2-замещенными ацетоуксусными эфирами или 4-замещенными метилбензилкетонами в присутствии гидроксида калия в кипящем диоксане или диглиме. Также было обнаружено, что 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны под действием различных реагентов легко

могут быть модифицированы до различных производных бифенила, терфенила и кватерфенила [15, 16].

Синтез анизотропных производных 6-арилоксигексановой кислоты

3-(*транс*-4-Бутилциклогексилфенил)-6-(4-метоксифенил)циклогекс-2-енон (I) синтезировали конденсацией гидрохлорида 4-(*транс*-4-бутилциклогексил)-3-(N,N-диметиламино)пропиофенона (A) с 4-метоксифенилацетоном (B) [17] и использовали для получения новых анизотропных производных 6-арилоксигексановой кислоты, содержащих активные функциональные группы – гидроксильную, карбоксильную, винилкетонную, (I–III) (рис. 1). Ароматизацией продукта конденсации (I) под действием пентахлорида фосфора, деалкилированием хлорарена (2) в кипящей уксусной кислоте в присутствии иодистоводородной кислоты и затем взаимодействием 2'-хлор-4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ола (I) с этиловым эфиром 6-бромгексановой кислоты синтезировали этил-6-[4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси]гексаноат (3), который путем щелочного гидролиза в присутствии гидроксида лития в водном тетрагидрофуране превращали в соответствующую кислоту (III). Следует отметить, что схема синтеза желаемого винилкетона – 8-((2'-хлор-4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси)-окт-1-ен-3-она (III) также основана на модификациях этил-6-[4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси]гексаноата (3) и включает следующие стадии:

- получение 1-(5-((2'-хлор-4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окси)пентил)циклопропан-1-ола (4) из эфира (3) с использованием реакции Кулинковича;
- расщепление цикла с образованием соответствующего замещенного 2-бромэтилкетона (5);
- дегидробромирование 2-бромэтилкетона (5) и выделение целевого винилкетона (III) (рис. 1).

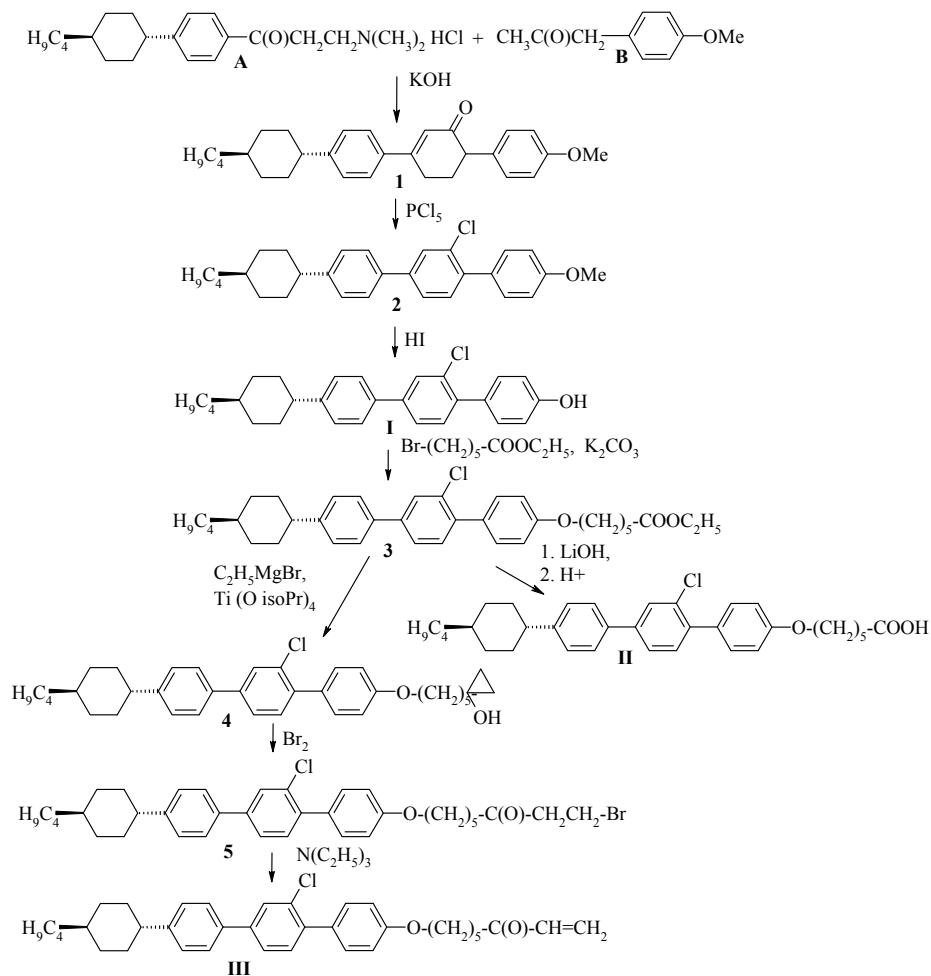


Рис. 1. Схема синтеза анизотропных производных 6-арилоксигексановой кислоты (I–III)

Fig. 1. Scheme of the synthesis of anisotropic derivatives of 6-aryloxyhexanoic acid (I–III)

Жидкокристаллические свойства

Проведенные нами исследования показали, что анизотропные производные 6-арилоксигексановой кислоты (I–III) характеризуется наличием

жидкокристаллических свойств и образуют смектическую, нематическую фазы в широком температурном интервале. Температуры и энтальпии фазовых переходов этих соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температуры и энтальпии фазовых переходов синтезированных соединений (I–III)

Table 1. Temperatures and enthalpies of phase transitions of the synthesized compounds (I–III)

Фазовые переходы	(I)		(II)		(III)	
	T, °C	ΔH, Дж/г	T, °C	ΔH, Дж/г	T, °C	ΔH, Дж/г
Кр	•	32,0	•	34,0	•	50,3
	151,1		133,3		55,2	
См А	–	–	•	0,3	–	
			205,7			–
Нф	•	3,9	•	4,5	•	1,9
	251,8		260,2		123,4	
Нф	•		•		•	

На рисунке 2, *a* представлена наблюдаемая у кислоты (II) и характерная для большинства аналогичных жидкокристаллических полицикличе-

ских соединений [19] гомеотропная текстура смектической фазы А, а на рис. 2, *б* – шлирен-текстура нематической фазы винилкетона (III).

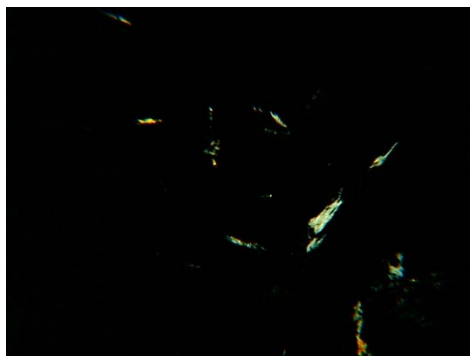
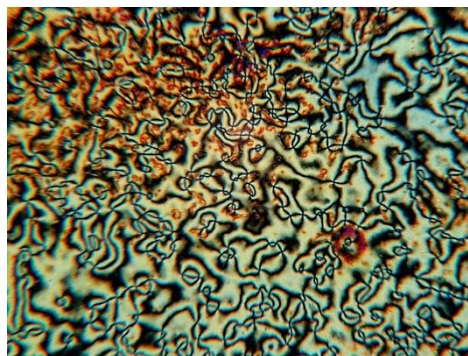
*a**б*

Рис. 2. Гомеотропная текстура СмА фазы кислоты (II) (*a*) и шлирен-текстура Нф винилкетона (III) (*б*)

Fig. 2. Homeotropic texture of SmA phase of acid (II) (*a*) and schlieren texture of N phase of vinyl ketone (III) (*b*)

Кроме этого было установлено, что 2–4 кратное нагревание и охлаждение винилкетона (III), в отличие от гидроксид- и карбокси-производных (I, II), сопровождается значительными изменениями температур фазовых переходов и наблюдаемых текстур, что обусловлено полимеризацией винилкетонного фрагмента при высокой температуре. Так на кривой ДСК, полученной первого нагрева образца винилкетона (III) (рис. 3), можно отметить появление после большого экзотермического пика при температуре 175 °С (ΔH 106 Дж/г) небольшого эндотермического пика при 279,6 °С, указывающего на начало полимеризации образца. После охлаждения и повторного нагрева образца (рис. 3) на кривой ДСК большой пик исчезает, появляются характерные изменения при 24–30 °С, указывающие на стеклование и практическое завершение полимеризации. Следует также отметить значительное расширение температурного интервала существования нематической фазы продукта полимеризации – до 281 °С (пик перехода из нематической фазы в изотропную жидкость на кривой, рис. 3), что, без всякого сомнения, является фактором, значительно расширяющим перспективы использования подобных соединений при создании различных материалов, включая анизотропные нанокомпозиты.

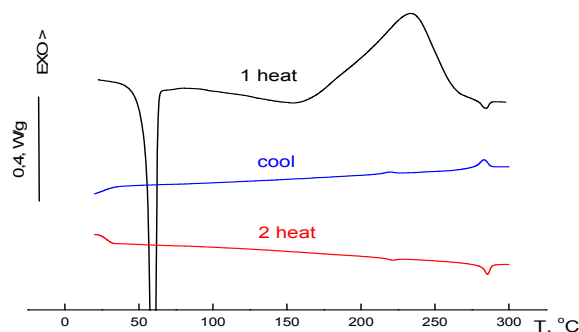


Рис. 3. Кривые ДСК винилкетона (III) при нагревании и охлаждении

Fig. 3. DSC curves of vinyl ketone (III) on heating and cooling

Дополнительный сравнительный анализ ^1H ЯМР спектров винилкетона (III) в исходном состоянии и после нагрева подтвердил легкость протекания полимеризации при нагревании образца. В спектре ^1H ЯМР винилкетона (III) до нагрева присутствуют характерные сигналы протонов винильного фрагмента в области 5,8–6,5 м.д. (рис. 4, *a*). После термообработки эти сигналы исчезают (рис. 4, *б*), что является убедительным доказательством процесса полимеризации винилкетонного фрагмента при высокой температуре.

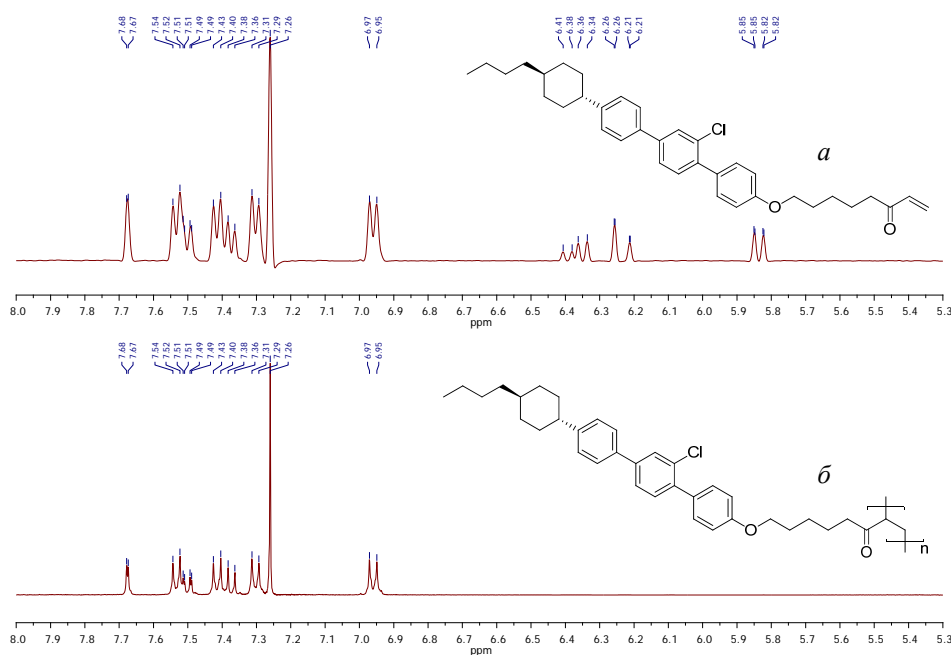


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H винилкетона (III) до (а) и после (б) нагрева
 Fig. 4. ^1H NMR spectra of vinyl ketone (III) before (a) and after (b) heating

Анизотропные кислотные лиганды (II) в качестве стабилизатора квантовых точек

С целью размещения анизотропных кислотных лигандов (II) на поверхности CdSe и CdSe/ZnS квантовых точек, используя обмен, предваритель-

но по разработанной и опубликованной [17, 18] ранее методике были получены квантовые точки, стабилизированные олеиновой кислотой. ПЭМ-изображения квантовых точек, которые характеризуются сферической формой и размером 3,5 и 4,5 нм в диаметре, представлены на рис. 5.

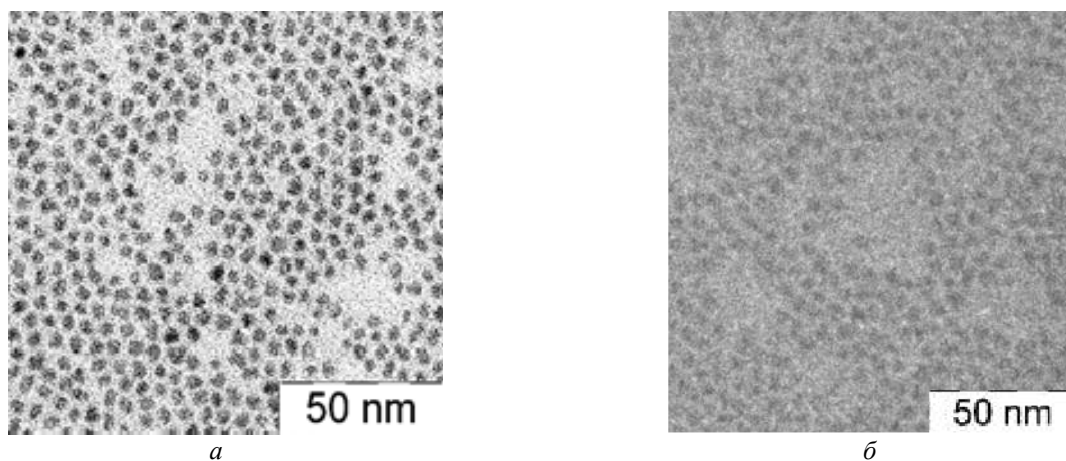


Рис. 5. ПЭМ-изображения квантовых точек CdSe (а) и CdSe/ZnS (б)
 Fig. 5. TEM images of CdSe (a) and CdSe/ZnS (b) quantum dots

Последующая обработка КТ раствором 6-арилоксигексановой кислоты (**II**) в толуоле и проведенный анализ полученных результатов показали, что в процессе взаимодействия лигандный обмен протекает успешно и завершается образованием квантовых точек, стабилизированных анизотропной кислотой (**II**). В ИК-спектрах (рис. 6) полученных образцов появляются полосы при 1605 и 1524 cm^{-1} , характерные для ароматических фрагментов кислоты (**II**). Наличие карбоксильной группы подтверждается интенсивной полосой при 1699 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы (рис. 6, б, 1). Полосы в спектре 1 (рис. 6, а) в области 2716–2547 cm^{-1} указывают на присутствие димеров кислоты. Следует отметить,

что полоса при 1699 cm^{-1} отсутствует в спектрах КТ, модифицированных кислотой (**II**) (рис. 6, б, 2, 3). В то же время полосы при 1460–1470 cm^{-1} , соответствующие фенильным фрагментам, хорошо видны как в спектрах кислоты, так и КТ. Кроме этого, в спектрах КТ появляется новая полоса 1538 cm^{-1} (как плечо в спектре (2) и широкая полоса в спектре (3)). Полосы в области 1500–1600 cm^{-1} характерны для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ групп в карбоксилат-анионах $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$. Это указывает на то, что при взаимодействии кислоты (**II**) с КТ в результате сильного взаимодействия карбоксильной группы с поверхностью наночастиц происходит образование аниона, сопровождающееся образованием солевой формы.

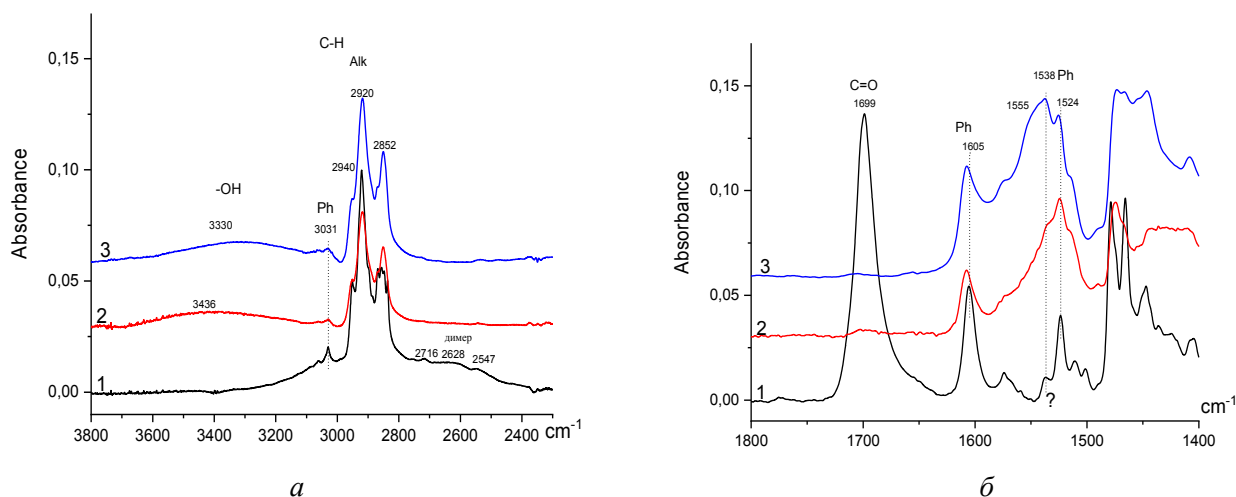


Рис. 6. FTIR-спектры: 1 – кислоты (**II**), 2 – CdSe – кислоты (**II**), 3 – CdSe / ZnS – кислоты (**II**) в различных спектральных диапазонах поглощения (а) и (б)

Fig. 6. FTIR spectra: 1 – acid (**II**), 2 – CdSe – acid (**II**), 3 – CdSe/ZnS – acid (**II**) in various spectral ranges of absorption (a) and (b)

Таким образом, проведенные исследования показали, что синтезированные новые анизотропные производные терфенила (**I–III**) образуют смектическую А и нематическую фазы в широком температурном интервале и характеризуются практической значимостью. 2'-Хлор-4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ол (**I**) может быть использован как прекурсор для получения разнообразных мезогенов. 6-((2'-Хлор-4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-

4-ил)окси)гексановая кислота (**II**), для которой свойственно эффективное взаимодействие с поверхностью наночастиц, является перспективным лигандом различных анизотропных нанокомпозитных материалов. 8-((2'-Хлор-4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ил)окс)окт-1-ен-3-он (**III**), характеризующийся наличием высоко реакционноспособной винильной группы, может быть использован для создания практически ценных анизотропных полимеров.

Выводы

Синтезированы новые анизотропные производные 6-арилоксигексановой кислоты. Установлено, что новые анизотропные лиганды, имеющие ярко выраженную стержнеобразную форму молекул, образуют смектическую и нематическую фазы в широком температурном интервале, хорошо взаимодействуют с поверхностями НЧ, такими как CdSe и CdSe / ZnS, и могут эффективно влиять на стабилизацию коллоидов НЧ в анизотропных средах. Преимуществом НЧ, стабилизированных анизотропной кислотой (II), по сравнению с НЧ, стабилизированными алифатическими кислотами, аналогичными олеиновой кислоте, является также возможность получения на их основе хорошо упорядоченных нанокомпозитов с широким температурным интервалом существования мезофаз. Результаты проведенных исследований подтверждают, что анизотропные материалы, полученные на основе новых производных 6-арилоксигексановой кислоты, могут рассматриваться как источник для создания нового поколения нанокомпозитов с уникальными свойствами.

Мы планируем расширить исследования подобных соединений, чтобы оценить перспективу их использования для создания различных анизотропных нанокомпозитов. Мы надеемся, что новые результаты позволят лучше понять природу анизотропных материалов, возможность их практического применения.

Работа выполнена частично при поддержке БРФФИ (грант № X20P-148) и РФФИ (грант № 20-53-0035).

Список литературы / References

- Liua Y., Zhang X. Metamaterials: a new frontier of science and technology. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, (5), 2494–2507. DOI: 10.1039/C0CS00184H.
- Veselago V.G. The electrostatics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ . *Sov. Phys. Usp.*, 1968, **10** (4), 509–514. DOI: 10.1070/PU1968v010n04ABEH003699.
- Pendry J.B. Negative Refraction Makes a Perfect Lens. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85** (18), 3966–3969. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.3966.
- Soule E.R., Milette J., Reven L., Rey A.D. Phase equilibrium and structure formation in gold nanoparticles-nematic liquid crystal composites: experiments and theory. *Soft. Matter.*, 2012, **8** (10), 2860–2866. DOI: 10.1039/C2SM07091J.
- Milette J., Cowling S.J., Toader V., Lavigne C., Saez I.M., Lennox R.B., Goodby J.W., Reven L. Reversible long range network formation in gold nanoparticle – nematic liquid crystal composites. *Soft. Matter.*, 2012, **8** (1), 173–179. DOI: 10.1039/c1sm06604h.
- Mirzaei J., Urbanski M., Yu K., Kitzlerow H.S. Nanocomposites of a nematic liquid crystal doped with magic-sized CdSe quantum dots. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21** (34), 12710–12716. DOI: 10.1039/C1JM11832C.
- Gardner D.F., Evans J.S., Smalyukh I.I. Towards Reconfigurable Optical Metamaterials: Colloidal Nanoparticle Self-Assembly and Self-Alignment in Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, **545** (1), 1227–1245. DOI: 10.1080/15421406.2011.571966.
- Mundoor H., Park S., Senyuk B., Wensink H.H., Smalyukh I.I. Hybrid molecular-colloidal liquid crystals. *Science*, 2018, **360** (6390), 768–771. DOI: 10.1126/science.aap9359.
- Shen Y., Dierking I. Perspectives in Liquid-Crystal-Aided Nanotechnology and Nanoscience. *Appl. Sci.* 2019, **9** (12), 2512. DOI: 10.3390/app9122512.
- Ezhov A.A., Derikov Y.I., Chernikova E.V., Abramchuk S.S., Shandryuk G.A., Merekalov A.S., Panov V.I., Talroze R.V. Monochelic copolymer as a matrix for cholesteric composites with gold nanoparticles. *Polymer*, 2015, **77**, 113–121. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.09.029.
- Rodarte A.L., Cisneros F., Hein J., Ghosh S., Hirst L.S. Quantum Dot/Liquid Crystal Nanocomposites in Photonic Devices. *Photonics*, 2015, **2** (3), 855–864. DOI: 10.3390/photonics2030855.
- Cresta V., Romano G., Kolpak A., Zalar B., Domenici V. Nanostructured Composites Based on Liquid-Crystalline Elastomers. *Polymers*, 2018, **10** (7), 773. DOI: 10.3390/polym10070773.
- Bugakov M., Boiko N., Samokhvalov P., Zhu X., Möller M., Shibaev V. Liquid crystalline block copolymers as adaptive agents for compatibility between CdSe/ZnS quantum dots and low-molecular-weight liquid crystals. *J. Mater. Sci. C* 2019, **7** (15), 4326–4331. DOI: 10.1039/C9TC00610A.
- Tsedilin A.M., Fakhrutdinov A.N., Eremin D.B., Zalesskiy S.S., Chizhov A.O., Kolotyorkina N.G., Ananikov V.P. How sensitive and accurate are routine NMR and MS measurements? *Mendeleev Commun.*, 2015, **25** (6), 454–456. DOI: 10.1016/j.mencom.2015.11.019.
- Bezborodov V.S., Mikhalyonok S.G., Kuz'menok N.M., Lapanik V.I., Sasnouski G.M. Polyfunctional intermediates for the preparation of liquidcrystalline and anisotropic materials. *Liquid Crystals*, 2015, **42** (8), 1124–1138. DOI: 10.1080/02678292.2015.1025870.
- 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 liquidcrystalline and anisotropic materials. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, **14** (4), 59–73. (in Russ.)].
17. Merekalov A.S., Shandryuk G.A., Bezborodov V.S., Otmakhova O.O., Mikhalyonok S.G., Kuz'menok N.M., Arol A.S., Osipov M.A., Talroze R.V. Three in one: Mesogenic aromatic acid as a liquid crystal matrix, a chiral dopant in liquid crystals and a stabilizer for nanoparticles. *J. Mol. Liq.*, 2019, **276**, 588–594.
DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.036.
18. Bae W.K., Char K., Hur H., Lee S. Single-Step Synthesis of Quantum Dots with Chemical Composition Gradients. *Chem. Mater.*, 2008, **20** (2), 531–539.
DOI: 10.1021/cm070754d.
19. Dierking I. Textures of Liquid Crystals. Weinheim, Wiley-VCH, 2003. ISBN: 9783527307258.

Поступила 25.01.2021 г.

Received 25.01.2021

Принята 5.04.2021 г.

Accepted 5.04.2021