

УДК 547.595.3

**В. С. Безбородов¹, Г. А. Шандрюк², С. Г. Михалёнок¹, А. С. Меркалов², О. А. Отмахова²,
Н. М. Кузьменок¹, Г. Н. Бондаренко², Р. В. Тальрозе²**

АНИЗОТРОПНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ (–)-L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13-а, 220006 Минск, Беларусь. E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

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

Статья посвящена синтезу и исследованиям физико-химических свойств анизотропных производных (–)-L-молочной кислоты и нанокмпозитов на их основе. В процессе выполнения данных исследований нами с использованием продуктов модификации, соответствующих 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов, (–)-этил L-лактата и оптически активных этил-ω-галогеналкиллактатов, были синтезированы анизотропные 2-арилоксипропионовые кислоты, акриловые эфиры 2-(4-бромбутилокси)пропионовой и 2-(6-бромгексилокси)пропионовой кислот, на основе которых были получены мезоморфные нанокмпозитные материалы и исследованы их свойства. Полученные результаты подтвердили, что анизотропные материалы на основе производных молочной кислоты характеризуются спецификой взаимодействия с наночастицами и перспективны для создания наноразмерных композиционных материалов.

Ключевые слова: оптически активные жидкие кристаллы, нанокмпозиты, физико-химические и оптические свойства анизотропных нанокмпозитов.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.3.5

**V. S. Bezborodov¹, G. A. Shandryuk², S. G. Mikhalyonok¹, A. S. Merekalov², O. A. Otmakhova²,
N. M. Kuz'menok¹, G. N. Bondarenko², R. V. Talroze²**

ANISOTROPIC DERIVATIVES OF (–)-L-LACTIC ACID AND NANOCOMPOSITES ON THEIR BASIS

¹Belarusian State Technological University,
13a Sverdlova St., Minsk, 220006, Belarus. E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

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

The synthesis and physical-chemical properties of anisotropic derivatives of (–)-L-lactic acid and its nanocomposites are discussed. We have used modification products, corresponding to 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones, (–)ethyl-L lactate and optically active ethyl-ω-halogen alkyl lactates to synthesize anisotropic 2-aryl-oxypropionic acids, acrylic esters of 2-(4-brombutoxy)- and 2-(6-bromhexyloxy)propionic acids. The last ones are used for preparation of mesomorphic nanocomposite materials and their properties are studied. Anisotropic materials based on derivatives of lactic acid are capable of interaction with inorganic nanoparticles and potentially productive for new nanocomposite materials.

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

Введение

Разработка принципов создания новых материалов и новых подходов к формированию композиционных систем на их основе является одной из актуальнейших фундаментальных проблем. Установление основных закономерностей термодинамически стабильного сосуществования органических и неорганических компонентов гибридных систем позволяет выявить фундаментальные механизмы модификации межфазных границ (неорганическая наночастица – органическая матрица) на молекулярном уровне и предложить применения в биомедицине, фотонике и оптоэлектронике. В этой связи разработка и создание новых материалов на основе наночастиц, иммобилизованных в различных матрицах, исследование их свойств, в частности, фотолюминесценции, несомненно, являются актуальными и своевременными.

Эффективным способом контролируемого размещения наночастиц в матрице является использование сред, обладающих анизотропией структуры, ориентационным порядком и периодичностью [1]. К таким средам относятся, например, жидкие кристаллы [2, 3] и блок-сополимеры [4]. Локализация квантовых точек (КТ) в ряде систем контролируется взаимодействием, обусловленным образованием ионных связей, между поверхностями квантовых точек и функциональными группами анизотропных молекул [5].

В результате проведенных исследований нам удалось продемонстрировать способность анизотропных матриц, содержащих функциональные группы, взаимодействовать с наночастицами и контролировать их равномерное распределение и места локализации в объеме материала. Были реализованы и модифицированы методы синтеза наночастиц халькогенидов IV группы, поверхность которых модифицировали молекулами олеиновой кислоты и оксида триоктилфосфина, способствующими стабилизации золь в органических растворителях. Продемонстрирован эффект упорядочения наночастиц в анизотропных средах и изучены фотолюминесцентные (ФЛ) свойства.

Исследование ФЛ-нанокompозитов показало наличие экситонной люминесценции, присущей КТ. В зависимости от состава нанокompозита она проявляет способность к перепоглощению по ансамблю КТ, переносу энергии из КТ в анизотропную матрицу, а также к появлению новой полосы ФЛ, которая была интерпретирована в работах [6, 7] как следствие возникновения новых электронных состояний на границе КТ–ЖК-полимер.

Для оптических свойств подобных систем принципиальное значение имеют взаимное влияние квантовых точек в композите и возможная неоднородность их пространственного распределения, приводящие к существенному изменению интенсивности и формы спектра люминесценции при больших концентрациях точек. Исследование данного эффекта важно, прежде всего, с точки зрения выяснения зависимости оптически наблюдаемых свойств композита от концентрации, статистического распределения размеров и формы квантовых точек, а также, в случае анизотропной упорядоченности частиц, их ориентации в мезоморфных низкомолекулярных и полимерных матрицах.

Очевидно, что, меняя тип ЖК-матрицы, природу и количество функциональных групп, можно понять и выяснить, как структура анизотропной среды, природа функциональных групп в молекулах, взаимодействующих с поверхностью квантовых точек, влияют на процессы ФЛ в нанокompозитах на основе КТ и, в частности, селенида кадмия.

Учитывая, что хиральные мезоморфные среды характеризуются большой чувствительностью к внешним воздействиям [7], представляло интерес синтезировать соединения, обладающие высокой оптической активностью, наличием функциональных групп, способствующих специфическому взаимодействию с наночастицами, и исследовать свойства анизотропных нанокompозитов на их основе. Для осуществления данных исследований были получены соответствующие анизотропные производные *R*-молочной кислоты.

Следует отметить, что использование эфиров *R*-молочной кислоты в качестве ключевого сырья для синтеза анизотропных оптически активных соединений и создания хиральных нанокompозитов на их основе обусловлено их доступностью и целым рядом несомненных преимуществ по сравнению с другими оптически активными соединениями, используемыми для синтеза аналогичных мезоморфных материалов. Наличие двух различных функциональных групп – гидроксильной и карбоксильной – позволяет селективно получать хиральные анизотропные вещества со свободными гидроксильным или карбоксильным фрагментами и далее использовать их для создания и исследования особенностей физико-химических свойств и взаимодействий на границах раздела в гетерофазных структурах (гидроксильная или карбоксильная группы – наночастица) различных соответствующих нанокompозитных материалов.

Эксперимент

Методики синтеза и анализа новых органических соединений

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Silufol», «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck). Элюенты: смесь диэтиловый эфир-гексан, 1:1–5:1; гексан–этилацетат, 5:1–20:1; проявитель пары иода или 4 %-ный раствор KMnO₄. Для выделения индивидуальных веществ методом колоночной хроматографии использовали силикагель Silicagel L 40/100. Элементный анализ проводился полумикрометодом.

Температуры фазовых переходов, тип фазовых состояний определяли с помощью поляризационного микроскопа, оборудованного дополнительно нагревательным столиком – блоком (Linkam).

Структуру исследованных жидкокристаллических соединений подтверждали данными ИК-, ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры полученных соединений в растворе CCl₄ записывали на спектрофотометре «Specord IR-75». Спектры ЯМР ¹H растворов веществ в CDCl₃ записывали на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

3-(4-Этоксифенил)-6-октилциклогекс-2-енон (I).

Смесь 0,1 моль гидрохлорида 1-(4-этоксифенил)-3-(N,N-диметиламино)пропан-1-она, 0,11 моль 2-октилацетоуксусного эфира и 0,25 моль гидроксида калия нагревали в 100 мл диоксана в колбе с обратным холодильником в течение 2,5 ч при температуре 94 °С. Реакционную смесь охлаждали, подкисляли 5 %-ным раствором серной кислоты до pH=5–6. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, кристаллизовали из этилацетата. Выход: 67–87 %.

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,50 (2H, д, J = 8,97 Гц, H-2,6); 6,90 (2H, д, J = 8,97 Гц, H-3,5); 6,36 (1H, с, H-2'); 4,06 (2H, кв, J = 7,05 Гц, OCH₂CH₃); 2,79 (1H, дт, J₁ = 18,28 Гц, J₂ = 5,21 Гц, H-6'); 2,33–2,19 (2H, м, H-4'); 1,92–1,80 (2H, м, H-5'); 1,42 (3H, т, J = 7,2 Гц, OCH₂CH₃); 1,40–1,15 (14H, м, (CH₂)₇CH₃); 0,88 (3H, т, J = 7,2 Гц, (CH₂)₇CH₃). Аналогично были получены другие 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (2, 9а-в)

4'-Октил-3'-хлор-4-этоксифенил (10а).

0,1 моль (4-этоксифенил)-6-октилциклогекс-2-енона (1) и 0,2 моль хлорида фосфора (V) в

250 мл бензола кипятили в течение 8 ч в колбе с обратным холодильником. После охлаждения органический слой экстрагировали дихлорметаном (3×50 мл), промывали 1 н. раствором гидроксида натрия до pH = 7, затем водой. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилацетата. Выход: 60–65 %.

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,51 (1H, с, H-2'); 7,45 (2H, д, J = 8,97 Гц, H-2,6); 7,33 (1H, д, J = 8,01, H-6'); 7,21 (1H, д, J = 8,01, H-5'); 6,93 (2H, д, J = 8,01 Гц, H-3,5); 4,06 (2H, кв, J = 7,05 Гц, OCH₂CH₃); 2,72 (2H, т, J = 8,01 Гц, CH₂(CH₂)₆CH₃); 1,62 (2H, п, J = 7,69 Гц, CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃); 1,42 (3H, т, J = 7,2 Гц, OCH₂CH₃); 1,40–1,15 (10H, м, CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃); 0,88 (3H, т, J = 7,2 Гц, (CH₂)₇CH₃).

Аналогично были получены другие хлорзамещенные арены (10б-г, 14).

4'-Октил-3'-хлор-4-гидроксибифенил (11а).

0,1 моль 4'-октил-3'-хлор-4-этоксифенила (10а) растворяли в 200 мл ТГФ и по каплям добавляли 40 мл HI. Кипятили в течение 8 ч в колбе с обратным холодильником. После охлаждения реакционную смесь разбавляли водой и нейтрализовывали 1 н. раствором гидроксида натрия до pH = 7. Затем водный раствор экстрагировали дихлорметаном (3×50 мл). Органический слой сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилацетата. Выход: 70–75 %.

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 9,30 (1H, с, OH); 7,54 (1H, с, H-2'); 7,45 (2H, д, J = 8,97 Гц, H-2,6); 7,33 (1H, д, J = 8,01, H-6'); 7,21 (1H, д, J = 8,01, H-5'); 6,93 (2H, д, J = 8,01 Гц, H-3,5); 2,72 (2H, т, J = 8,01 Гц, CH₂(CH₂)₆CH₃); 1,62 (2H, п, J = 7,69 Гц, CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃); 1,40–1,15 (10H, м, CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃); 0,88 (3H, т, J = 7,2 Гц, (CH₂)₇CH₃).

Аналогично были получены другие гидроксипроизводные (11б-г).

Этиловый эфир 2-(4-(4'-октил-3'-хлордифенилокси-4)пропановой кислоты (12а).

0,1 моль 4'-октил-3'-хлор-4-гидроксибифенила (11а), 0,11 моль этилового эфира молочной кислоты и 0,12 моль трифенилфосфина растворяли в 200 мл сухого ТГФ и охлаждали до 0 °С. Затем небольшими порциями при охлаждении добавляли 0,12 моль диэтилазодикарбоксилата. Реакция протекала 4 ч при 0 °С и затем 12 ч при комнатной

температуре. По завершении реакции растворитель удаляли под вакуумом. Оставшееся желтое масло растворяли в 50 мл этилового эфира и оставляли в морозилке на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали. Растворитель удаляли из фильтрата под вакуумом до получения желтого масла. Продукт очищали при помощи колоночной хроматографии. Элюент петролейный эфир:этилацетат = 1:8. Выход : 80 %.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,54 (1H, с, Н-2'); 7,45 (2H, д, $J = 8,97$ Гц, Н-3,5); 7,33 (1H, д, $J = 8,01$, Н-6'); 7,21 (1H, д, $J = 8,01$, Н-5'); 6,93 (2H, д, $J = 8,01$ Гц, Н-2,6); 4,78 (1H, к, $J = 6,76$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OR})\text{COOR}$); 4,22 (2H, кв, $J = 7,05$ Гц, OCH_2CH_3); 2,72 (2H, т, $J = 8,01$ Гц, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$); 1,65–1,58 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$); 1,63 (3H, д, $J = 6,73$ Гц, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OR})\text{COOR}$); 1,40–1,15 (10H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$); 1,22 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, OCH_2CH_3); 0,88 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$).

Аналогично были получены другие 2-арил-оксипропаноаты (**126-г**).

Этиловый эфир 2-[4''-(транс-4-бутилциклогексил)-2'-хлортерфенилокси-4]пропановой кислоты (126). Выход : 75 %, Кр 86 °С Смф А 135 °С ХНф 141,5 °С Иф.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,67 (1H, д., $J = 1,9$ Гц, $\text{H}^{3'}$ -Аг-орто-Cl); 7,52 (2H, д., $J = 8,3$ Гц, $\text{H}^{2''}$, $\text{H}^{6''}$ -Аг-мета-Сн); 7,49 (1H, дд., $J = 8,0$ Гц, $J = 1,9$ Гц, $\text{H}^{5'}$ -Аг-пара-Cl); 7,41 (2H, д., $J = 8,7$ Гц, H^3 , H^5 -Аг-мета-ОСН); 7,36 (1H, д., $J = 8,1$ Гц, $\text{H}^{6'}$ -Аг-мета-Cl); 7,30 (2H, д., $J = 8,3$ Гц, $\text{H}^{3''}$, $\text{H}^{5''}$ -Аг-орто-Сн); 6,94 (2H, д., $J = 8,8$ Гц, H^2 , H^6 -Аг-орто-ОСН); 4,80 (1H, кв., $J = 6,8$ Гц, $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}$); 4,25 (2H, кв., $J = 7,1$ Гц, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$); 2,51 (1H, тт., $J = 12,0$ Гц, $J = 3,0$ Гц, $\text{CH}_{\text{Cn}}-\text{Ar}$); 1,97–1,85 (4H, м.); 1,71 (3H, д., $J = 6,8$ Гц, CHCH_3); 1,54–1,42 (2H, м.); 1,36–1,19 (H, м.); 1,27 (3H, т., $J = 7,1$ Гц, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$); 1,13–1,01 (2H, м.); 0,91 (3H, т., $J = 7,0$ Гц, CH_3-CH_2).

Этиловый эфир 2-(4'''-октил-2'-хлоркватерфенилокси-4)пропановой кислоты (122). Выход : 79 %, Кр 43 °С Сф С* 95,6 °С Смф А 149 °С Иф.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,73 (1H, д., $J = 1,9$ Гц, $\text{H}^{3'}$ -Аг-орто-Cl); 7,67 (2H, д., $J = 8,7$ Гц, $\text{H}^{2''}$, $\text{H}^{6''}$ или $\text{H}^{3''}$, $\text{H}^{5''}$); 7,66 (2H, д., $J = 8,7$ Гц, $\text{H}^{2''}$, $\text{H}^{6''}$ или $\text{H}^{3''}$, $\text{H}^{5''}$); 7,55 (2H, д., $J = 8,0$ Гц, $\text{H}^{2''}$, $\text{H}^{6''}$); 7,54 (1H, дд., $J = 8,0$ Гц, $J = 1,9$ Гц, $\text{H}^{5'}$ -Аг-пара-Cl); 7,41 (2H, д., $J = 8,6$ Гц, H^3 , H^5); 7,38 (1H, д., $J = 8,0$ Гц, $\text{H}^{6'}$ -Аг-мета-Cl); 7,27 (2H, д., $J = 8,0$ Гц, $\text{H}^{3''}$,

$\text{H}^{5''}$); 6,95 (2H, д., $J = 8,6$ Гц, H^2 , H^6 -Аг-орто-ОСН); 4,80 (1H, кв., $J = 6,7$ Гц, $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}$); 4,25 (2H, кв., $J = 7,0$ Гц, $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OCO}$); 2,65 (2H, т., $J = 7,7$ Гц, CH_2-Ar); 1,65 (3H, д., $J = 6,7$ Гц, CH_3-CH); 1,64 (2H, м., $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}$); 1,40–1,23 (10H, м.); 1,27 (3H, т., $J = 7,0$ Гц, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OCO}$); 0,89 (3H, т., $J = 7,0$ Гц, CH_3-CH_2).

2-(4'-Октил-3'-хлордифенилокси-4)пропановая кислота (13а).

0,1 моль этилового эфира 2-(4-(4-октил-3-хлорфенил)фенилокси)пропановой кислоты (**12а**) растворяли в смеси 30 мл ТГФ, 30 мл этилового спирта и 5 мл воды. Затем добавляли 0,15 моль LiOH и перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, подкисляли до pH=6. Продукт экстрагировали дихлорметаном. Экстракт сушили безводным сульфатом натрия. Дихлорметан упаривали. Целевой продукт получается в виде желтого масла. Выход : 98 %.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 9,97 (1H, с, СО-ОН); 7,54 (1H, с, Н-2'); 7,45 (2H, д, $J = 8,97$ Гц, Н-3,5); 7,33 (1H, д, $J = 8,01$, Н-6'); 7,21 (1H, д, $J = 8,01$, Н-5'), 6,93 (2H, д, $J = 8,01$ Гц, Н-2,6); 4,80 (1H, к, $J = 6,76$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OR})\text{COOR}$); 2,72 (2H, т, $J = 8,01$ Гц, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$); 1,65–1,58 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$); 1,63 (3H, д, $J = 6,73$ Гц, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OR})\text{COOR}$); 1,40–1,15 (10H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$); 0,88 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$).

2-(4''-гексил-2'-хлортерфенилокси-4)пропановой кислоты (13б). Выход : 85 %.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,68 (1H, д., $J = 1,8$ Гц, $\text{H}^{3'}$ -Аг-орто-Cl); 7,51 (2H, д., $J = 8,1$ Гц, $\text{H}^{2''}$, $\text{H}^{6''}$ -Аг-мета-Alk); 7,50 (1H, дд., $J = 8,1$ Гц, $J = 1,5$ Гц, $\text{H}^{5'}$ -Аг-пара-Cl); 7,43 (2H, д., $J = 8,6$ Гц, H^3 , H^5 -Аг-мета-ОСН); 7,36 (1H, д., $J = 8,1$ Гц, $\text{H}^{6'}$ -Аг-мета-Cl); 7,26 (2H, д., $J = 8,3$ Гц, $\text{H}^{3''}$, $\text{H}^{5''}$ -Аг-орто-Alk); 6,97 (2H, д., $J = 8,6$ Гц, H^2 , H^6 -Аг-орто-ООС); 4,86 (2H, кв., $J = 6,8$ Гц, $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$); 2,65 (2H, т., $J = 7,7$ Гц, CH_2-Ar); 1,71 (3H, д., $J = 6,8$ Гц, CH_3-CH); 1,65 (2H, квин., $J = 7,0$ Гц); 1,40–1,28 (6H, м.); 0,90 (3H, т., $J = 6,9$ Гц, CH_3-CH_2).

2-[4''-(транс-4-бутилциклогексил)-2'-хлортерфенилокси-4]пропановая кислота (13в). Выход : 81%.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,67 (1H, д., $J = 1,9$ Гц, $\text{H}^{3'}$ -Аг-орто-Cl); 7,52 (2H, д., $J = 8,3$ Гц,

$H^{\prime\prime}, H^{\prime\prime\prime}$ -Ar-мета-Ch); 7,50 (1H, дд., $J = 8,0$ Гц, $J = 1,9$ Гц, H^{\prime} -Ar-пара-Cl); 7,43 (2H, д., $J = 8,7$ Гц, H^3, H^5 -Ar-мета-OCH); 7,36 (2H, д., $J = 8,1$ Гц, H^6 -Ar-мета-Cl); 7,30 (2H, д., $J = 8,3$ Гц, H^3, H^5 -Ar-орто-Alk); 6,97 (2H, д., $J = 8,7$ Гц, H^2, H^6 -Ar-орто-OCH); 4,87 (2H, кв., $J = 6,8$ Гц, O-CH(CH₃)COOH); 2,52 (1H, тт., $J = 12,0$ Гц, $J = 3,0$ Гц, CH_{CH}-Ar); 1,97–1,85 (4H, м.); 1,71 (3H, д., $J = 6,8$ Гц, CHCH₃); 1,54–1,42 (2H, м.), 1,36–1,19 (H, м.); 1,13–1,01 (2H, м.); 0,91 (3H, т., $J = 7,0$ Гц, CH₃-CH₂).

(S)-Этил-2-(4-бромбутоксипропаноат **16a**.

Способ 1. В однолитровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой с затвором и капельной воронкой, помещают 100 мл абс. диэтилового эфира и прибавляют 3 г (0,13 моль) тонкорастертого натрия. При перемешивании при температуре 30–33 °С прибавляют 15 г (0,127 моль) (–)-L-этил-лактата в 20 мл абс. диэтилового эфира. Затем добавляют в реакционную смесь еще 1,7 г (0,074 моль) натрия и таким же образом по каплям приливают 10 г (0,085 моль) (–)-L-этил-лактата в 20 мл диэтилового эфира. Наблюдается выпадение белого осадка, к которому при необходимости добавляют еще 1,5 г (0,013 моль) (–)-L-этил-лактата в 50 мл диэтилового эфира до полного растворения натрия. Затем по каплям прибавляют 17,6 г (0,081 моль) 1,4-дибромбутана в 40 мл диэтилового эфира. Перемешивают 1,5 ч, после чего добавляют 80 мл толуола. Эфир упаривают до температуры 42 °С. В процессе отгонки эфира раствор становится однородным, а затем наблюдается выпадение белого мелкодисперсного осадка. Нагревают реакционную смесь до 60–65 °С в течение 7 ч, а затем при 80–85 °С 2 ч. После охлаждения к реакционной смеси прибавляют 80 мл воды и 50 мл дихлорметана. Водный слой экстрагируют 2*50 мл дихлорметаном, объединенные органические вытяжки сушат Na₂SO₄. Органические растворители упаривают на роторном испарителе, отгоняя дихлорметан и толуол, при этом при отгонке толуола частично удаляются непрореагировавшие (–)-L-этил-лактат и дибромид. Остаток разгоняют при пониженном давлении, выделяя фракцию, кипящую в интервале 105–120 °С (3,0 мм рт. ст.) и содержащую целевой продукт. Масса 6,7 г (выход : 33 % в расчете на 1,4-дибромбутан).

Способ 2. К 5,9 г (0,05 моль) (–)-L-этил-лактата в 5 мл сухого 1,4-диоксана прибавляют 1,15 г (0,05 моль) мелконарезанного металлического натрия. После затвердевания реакционной сме-

си прибавляют еще 10 мл диоксана. Для полного завершения растворения натрия прибавляют еще 1 г (–)-L-этил-лактата. Далее к реакционной смеси прибавляют по каплям 7,2 г (0,033 моль) 1,4-дибромбутана в 10 мл 1,4-диоксана. Раствор перемешивают при комнатной температуре, затем нагревают при 50–60 °С полчаса. Оставляют на ночь и нагревают при 60–70 °С 6 ч. Диоксанный раствор декантируют с осадка и упаривают. Прибавляют 50 мл диэтилового эфира, промывают 5 мл воды, сушат над MnSO₄. Осушитель отфильтровывают, фильтрат упаривают и остаток перегоняют при пониженном давлении. $T_{\text{кип}}$ 105–125 °С (3 мм рт. ст.). Масса 2,00 г. Выход : 24 % в расчете на 1,4-дибромбутан.

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 4,22 (1H, м, CH^a-OCO); 4,20 (1H, м, CH^b-OCO); 3,93 (1H, кв, $J = 6,7$ Гц, CH₃CH); 3,59 (1H, дт, $J = 6,4$ Гц, $J = 9,0$ Гц, CH^a-O); 3,47 (2H, т, $J = 6,7$ Гц, CH₂Br); 3,41 (1H, дт, $J = 6,0$ Гц, $J = 9,0$ Гц, CH^b-O); 1,9 (2H, м, CH₂CH₂O); 1,75 (2H, м, CH₂CH₂Br); 1,39 (3H, д, $J = 6,7$ Гц, CHCH₃); 1,29 (3H, д, $J = 7,0$ Гц, CH₃CH₂).

(S)-2-(4-Бромбутоксипропановая кислота **18a**.

К 6,1 г (0,024 моль) (S)-этил-2-(4-бромбутоксипропаноата (**15**) в 30 мл смеси ТГФ/вода/этанол в соотношении 1:1:1 прибавляют 0,77 г (0,032 моль) гидроксида лития. Перемешивают 3 ч. Растворитель упаривают на роторном испарителе до массы 15 г. Остаток промывают 15 мл диэтилового эфира, который отбрасывают. Затем к остатку прибавляют 25 мл дихлорметана и реакционную смесь подкисляют 4 н HCl до pH=1. Выделившуюся кислоту экстрагируют дихлорметаном. Водный слой еще раз экстрагируют 15 мл дихлорметана и объединенный экстракт промывают 15 мл насыщенного раствора NaCl и сушат сульфатом натрия. Дихлорметан упаривают и получают 4,18 г продукта в виде вязкого желтоватого масла. Выход : 77 %.

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 4,00 (1H, кв, $J = 6,7$ Гц, CH₃CH); 3,64 (1H, дт, $J = 6,4$ Гц, $J = 9,3$ Гц, CH^a-O); 3,48 (1H, дт, $J = 6,0$ Гц, $J = 9,3$ Гц, CH^b-O); 3,46 (2H, т, $J = 6,7$ Гц, CH₂Br); 1,98 (2H, м, CH₂CH₂O); 1,77 (2H, м, CH₂CH₂Br); 1,46 (3H, д, $J = 6,7$ Гц, CHCH₃).

(S)-4'-Циано-4-дифениловый эфир 2-(4-бромбутоксипропановой кислоты **22**.

К смеси 3,51 г (0,018 моль) 4'-гидрокси-4-цианодифенила и 4,18 г (0,018 моль) (S)-2-(4-бромбутоксипропановой кислоты (**15**) в 50 мл

сухого дихлорметана прибавляют 4,12 г (0,02 моль) N,N' -дициклогексилкарбодиимида и 0,024 г (0,002 моль) 4-(N,N -диметиламино)пиридина. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 4 сут. Выпавший осадок дициклогексилмочевины отфильтровывают, дихлорметан упаривают и реакционную смесь подвергают колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя смесью петролейный эфир/этилацетат = 2:1. Выделяют 5,95 г продукта. Выход : 72 %.

^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ): 7,71 (2H, д., $J = 8,0$ Гц, $\text{H}_{\text{Ar-ortho-CN}}$); 7,65 (2H, д., $J = 8,0$ Гц, $\text{H}_{\text{Ar-meta-CN}}$); 7,60 (2H, д., $J = 8,3$ Гц, $\text{H}_{\text{Ar-meta-OCO}}$); 7,23 (2H, д., $J = 8,3$ Гц, $\text{H}_{\text{Ar-ortho-OCO}}$); 4,23 (1H, кв, $J = 7,0$ Гц, CH_3CH); 3,73 (1H, дт, $J = 6,4$ Гц, $J = 9,0$ Гц, $\text{CH}^{\text{a}}\text{-O}$); 3,56 (1H, дт, $J = 5,9$ Гц, $J = 9,0$ Гц, $\text{CH}^{\text{b}}\text{-O}$); 3,48 (2H, т, $J = 6,7$ Гц, CH_2Br); 2,03 (2H, квинт, $J = 7,1$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1,81 (2H, квинт, $J = 6,7$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$); 1,59 (3H, д, $J = 6,7$ Гц, CHCH_3).

Аналогично были получены другие ариловые эфиры 2-(4-бромобутоксипропановой кислоты (23а,б).

Синтез наночастиц селенида кадмия.

Наночастицы CdSe, синтезированные по следующей методике: смесь 0,5 ммоль ацетата кадмия и 1 ммоль олеиновой кислоты растворяли в 5 мл октадецена. Реакцию вели при 140 °C в течение 1 ч в токе аргона для того, чтобы убирать воду и уксусную кислоту. Поддерживая температуру в интервале от 140 до 200 °C 0,5 мл 1М раствора триоктилфосфинселенида (ТОФSe) в триоктилфосфине добавляли при сильном перемешивании. Частицы начинали расти спустя 5 мин. и их размеры можно было варьировать изменением температуры. После завершения синтеза нагрев прекращали и для быстрого охлаждения реакционной смеси шприцом вводили 2 мл гексана. Для отделения квантовых точек к содержимому колбы добавляли 2-кратный объем осадителя (ацетона). Помутневший раствор центрифугировали на скорости 5000 об/мин. Супернатант сливали, а осадок диспергировали в гексане. Затем снова в раствор добавляли ацетон и повторяли процедуру очистки. Полученные образцы диспергировали в неполярных растворителях. Помимо указанной выше методика была модифицирована таким образом, что, сохраняя соотношение реагентов, их концентрация в реакционной смеси была увеличена

вдвое. Свойства наноструктур исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронографии и спектрофотометрии. Синтезированные наночастицы CdSe имели размер 2,3–3,6 нм в зависимости от температурных условий реакции на стадии роста. Полидисперсность по размеру (стандартное отклонение) составила 7–10 % в результате синтеза первого методом, а в случае модификации метода синтез приводит к образованию различных морфологических структур типа стержней, а кроме того три- и даже тетраподов. Средняя толщина анизотропных стержневидных структур по данным ПЭМ составляет 2,5 нм.

Метод замещения олеиновой кислоты на поверхности наночастиц ароматическими кислотами.

Готовили раствор ароматической кислоты в толуоле с концентрацией 0,015 г/мл. Добавляли золь CdSe в соотношении, обеспечивающем 50-кратный избыток по массе ароматической кислоты. Непрерывно перемешивая, выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Далее добавляли 3-кратный избыток по объему ацетона, отделили осадок на центрифуге (6000 об/мин. в течение 10 мин.), снова растворили в толуоле и повторяли вышеописанную процедуру до тех пор, пока ТСХ прекращает регистрировать в супернатанте следы ароматической кислоты. В итоге осадок просушили в токе аргона и растворяли в толуоле.

Результаты и их обсуждение

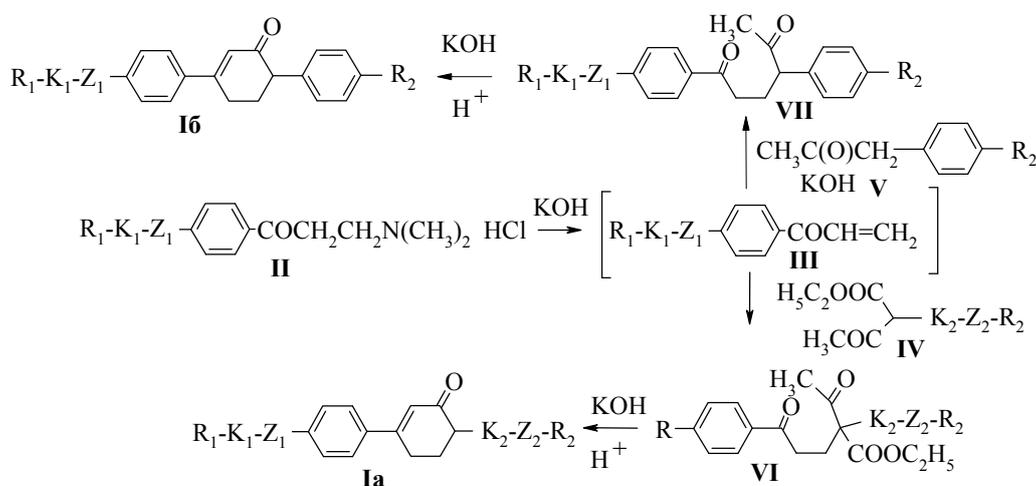
Описание синтеза полициклических ароматических соединений.

Традиционные методы синтеза анизотропных производных дифенила и терфенила, как правило, предусматривают либо использование реакций кросс-сочетания отдельных функционально замещенных циклических фрагментов, что требует использования специфических катализаторов, либо использования металлорганических реагентов, применения дорогостоящих абсолютных растворителей и проведения реакций при низких температурах [8].

В ходе подготовки проведения данных исследований нами были рассмотрены новые подходы к синтезу полициклических ароматических соединений, предусматривающие конденсационные методы построения замещенных циклических фрагментов, которые отличаются простотой методики и доступностью исходных реагентов.

При этом было установлено, что наиболее перспективными полупродуктами получения разнообразных анизотропных производных дифенила, терфенила, других сопряженных полициклических ароматических соединений являются соответствующие 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны. Следует отметить, что сопряженные полициклические ароматические соединения обладают ярко выраженной стержнеобразной (анизотропной) формой молекул, которая существенно не зависит от конформационных изменений в центральной части молекул.

Универсальный подход к синтезу 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (рис. 1) был разработан и описан нами в предыдущих публикациях [9–11]. Было показано, что кетоны (**Ia, б**) могут быть получены с высоким выходом конденсацией соответствующих солей Манниха (**II**) с 2-замещенными ацетоуксусными эфирами (**IV**), 4-замещенными метилбензилкетонами (**V**) в присутствии гидроокиси калия в кипящем диоксане или диглиме.



$R_{1,2}$ = алкильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN, CF_3 , OCF_3 или хиральный фрагмент;
 $K_{1,2}$ = связь или бензольное, циклогексановое или циклогексановое кольцо;
 $Z_{1,2}$ = связь или CH_2CH_2 , или другие мостиковые фрагменты

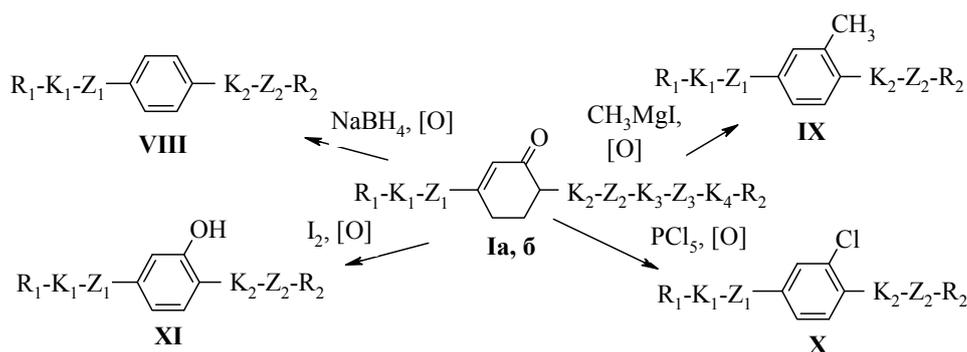
Рис. 1. Синтез 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**Ia, б**)

В данных условиях присоединение по Михаэлю арилвинилкетонов (**III**) к 2-замещенным ацетоуксусным эфирам (**IV**) и 4-замещенным метилбензилкетонам (**V**) приводит к 1,5-дикетонам (**VI, VII**), которые претерпевают внутримолекулярную альдольно-кетоновую конденсацию, завершающуюся образованием соответствующих циклогексенонов (**Ia, б**).

Следует отметить, что осуществление данного процесса в присутствии такого основания, как гидроокись калия в диоксане, позволяет синтези-

ровать целевые кетоны (**Ia, б**) с выходами 75–85 % без выделения промежуточных продуктов, а также без применения различных вспомогательных веществ или межфазных катализаторов.

В процессе дальнейших исследований также было установлено, что 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (**Ia, б**) под действием различных реагентов, претерпевая ароматизацию, могут превращаться в разнообразные производные дифенила, терфенила и кватерфенила (**VIII–XI**) [11–13] (рис. 2).

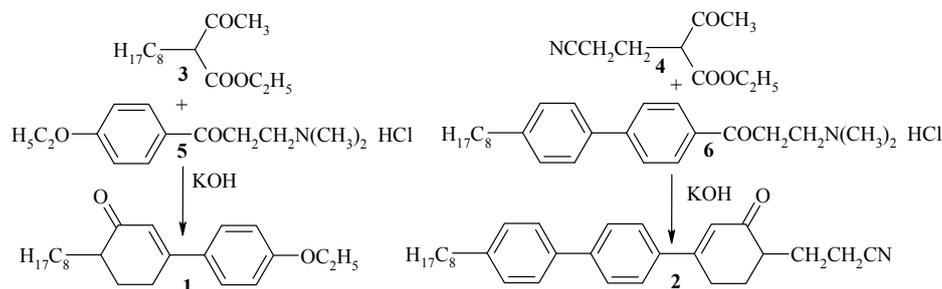


$R_{1,2}$ = алкильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN, CF_3 , OCF_3 или хиральный фрагмент;
 $K_{1,2}$ = связь или бензольное, циклогексановое или циклогексеноевое кольца;
 $Z_{1,2}$ = связь или CH_2CH_2 , или другие мостиковые фрагменты

Рис. 2. Ароматизация 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**Ia, б**)

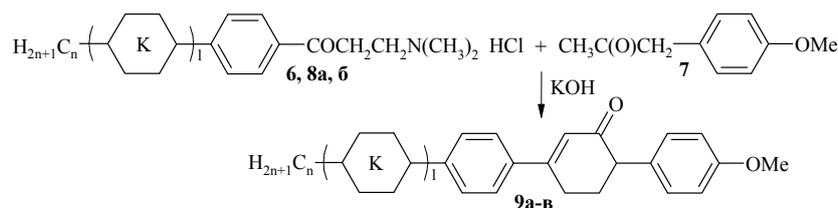
Учитывая эти данные, нами с целью получения новых хиральных анизотропных соединений, обладающих высокой оптической активностью и наличием функциональных групп, конденсацией 2-октилацетоуксусного эфира (**3**) с гидрохлоридом 4-этоксифенилацетона (**7**) с гидрохлоридом 4-этоксифенилацетона (**7**),

2-(2-цианоэтил)ацетоуксусного эфира (**4**) с гидрохлоридом 1-(4-октилдифенил-4')-3-(*N,N*-диметиламино)пропан-1-она (**6**) были синтезированы 6-октил-3-(4-этоксифенил)циклогекс-2-енон (**1**), 6-(2-цианоэтил)-3-(4-октилдифенил-4')циклогекс-2-енон (**2**),



конденсацией 4-метоксифенилацетона (**7**) с гидрохлоридами 1-(4-октил-дифенил-4')-3-(*N,N*-диметиламино)пропан-1-она (**6**), 4-гексил-3-(*N,N*-диметиламино)пропиофенона (**8a**), 4-(*транс*-

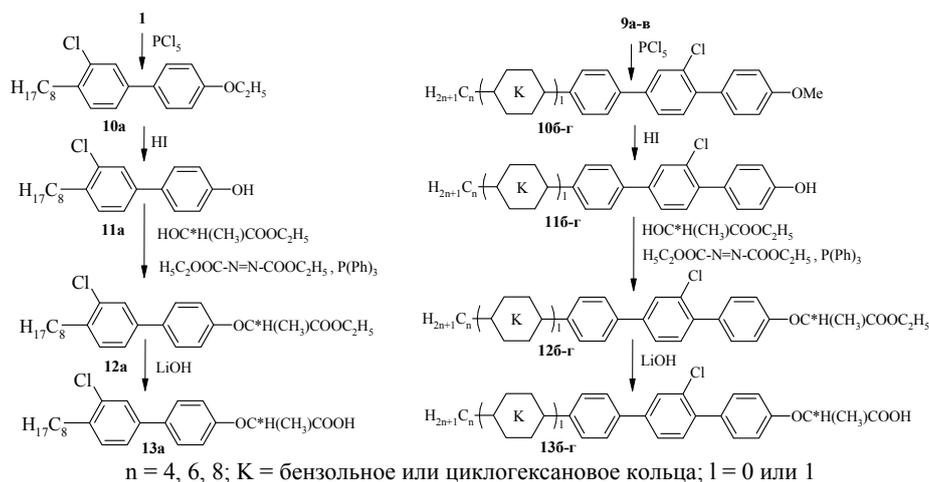
бутил-циклогексил)-3-(*N,N*-диметиламино)пропиофенона (**8b**), соответствующие 6-(4-метоксифенил)-3-(4-замещенный фенил)циклогекс-2-еноны (**9a-в**).



$n = 4, 6, 8$; K = бензольное или циклогексановое кольца; $l = 0$ или 1

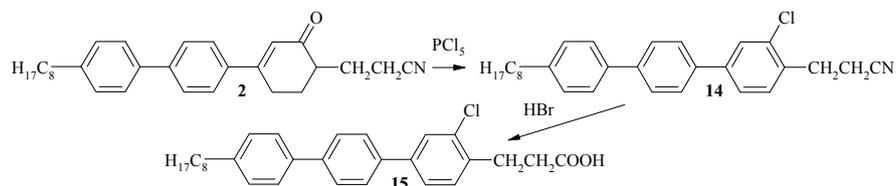
Последующей ароматизацией продуктов конденсации (**1**, **9a-в**) под действием пятихлористого фосфора, деалкилированием хлораренов (**10a-г**) в кипящей уксусной кислоте в присутствии йодистоводородной кислоты, взаимодействием гидроксипроизводных (**11a-г**) с оптически активным этиловым эфиром (-)-L-молочной кислоты в присутствии диэтилового эфира азодикарбо-

новой кислоты и трифенилфосфина (реакция Мицунобу) получали этиловые эфиры (R)-2-(2'-хлор-4''-гексилтерфенил-4-окси)пропионой кислоты (**12a-г**), которые щелочным гидролизом в присутствии гидроксида лития в водном тетрагидрофуране превращали в оптически активные (R)-2-арилоксипропионовые кислоты (**13a-г**).



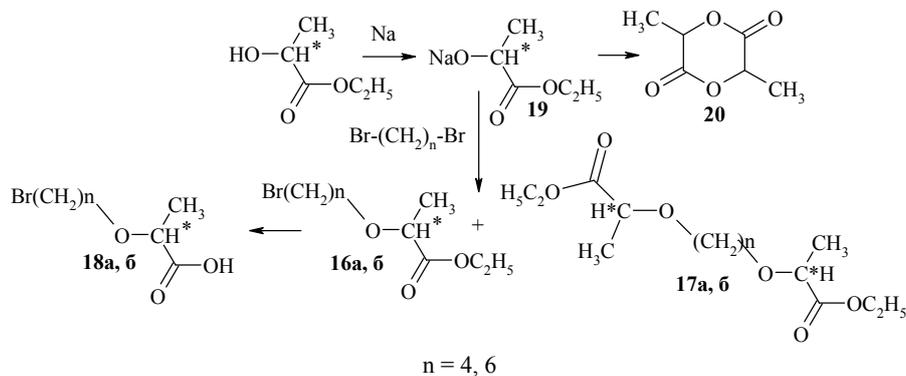
Следует отметить, что гидролиз нитрильной группы 4-октил-3''-хлор-4''-(2-цианоэтил)терфенила (**14**) в смеси уксусной и бромистоводородной (йодистоводородной) кислот, а

также в этиленгликоле в присутствии гидроксида калия использовали для получения 3-(4''-октил-3-хлор-4-терфенил)пропановой кислоты (**15**).



В процессе разработки методов синтеза новых мезоморфных соединений, предназначенных для создания нанокпозиционных материалов,

были изучены и оптимизированы также условия получения оптически активных этил-ω-галогеналкиллактатов (**16a, б**).

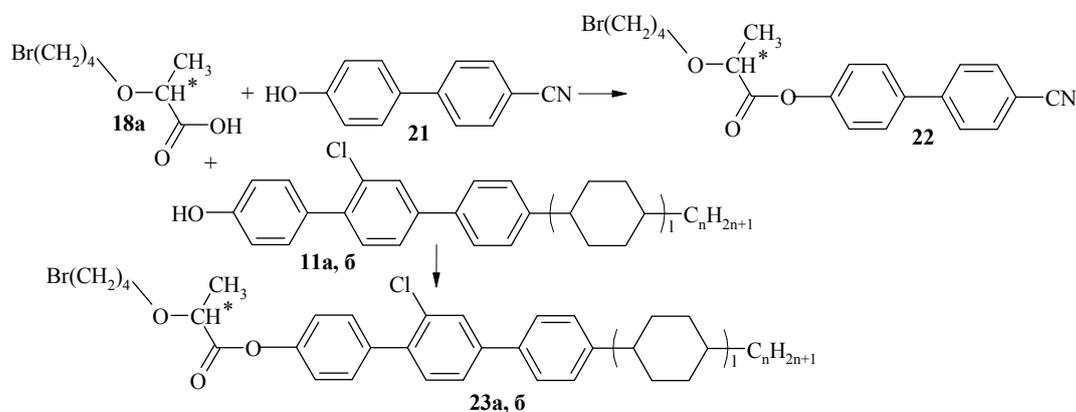


Полученные результаты показали, что при взаимодействии алкоголята натрия (**19**), полученного из этиллактата, с 1,4-дибромбутаном или 1,6-дибромгексаном наряду с целевым этил- ω -бромалкокси-лактатами (**16a, б**) возможно также образование продукта бис-замещения (**17a, б**) и лактида исходного субстрата (**20**), выходы которых зависят от продолжительности реакции, соотношения субстрата и реагента, а также температурного режима процесса.

Препаративное выделение этил-2-S-(4-бромбутоксипропионата (**16a**), 2-S-(6-бромгексилокси)пропионата (**16б**) осуществляли перегонкой в глубоком вакууме (0,3 мм рт. ст.) для предотвращения воз-

можной рацемизации оптически активных эфиров при повышенной температуре. Было установлено, что гидролиз этил- ω -галогенлактатов (**16a, б**) под действием гидроокислителя в водном тетрагидрофуране приводит с выходом 80–90 % к образованию соответствующих кислот (**18a, б**).

Этерификацией 2-(4-бромбутилокси)пропионовой кислоты (**18a**) с 4-гидрокси-4'-цианодифенилом (**21**) и гидроксипроизводными (**11a, б**) в присутствии дициклогексилкарбодиимида получали 4-циано-4'-дифениловый (**22**) и ариловые эфиры 2-(4-бромбутилокси)пропионовой кислоты (**23a, б**), выделение и очистку которых осуществляли, используя колоночную хроматографию.



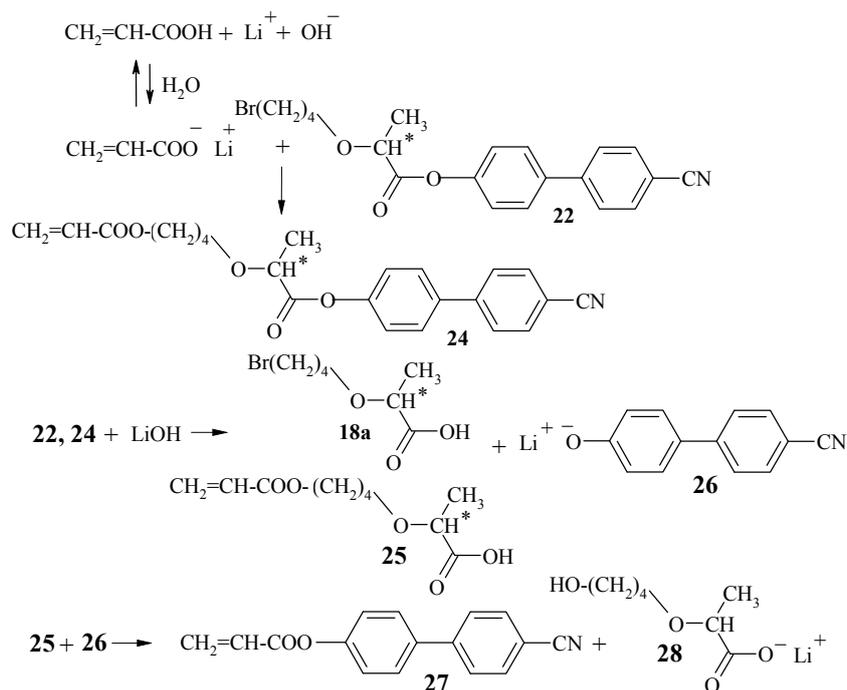
$n = 4, 6, 8$; K = бензольное или циклогексановое кольца; $l = 0$ или 1

С целью получения модифицированного номерного эфира (**24**) на основе акриловой кислоты, синтезированный 4-циано-4'-дифениловый эфир 2-(4-бромбутилокси)пропионовой кислоты (**22**) был использован в качестве субстрата в реакции нуклеофильного замещения с акрилатом лития. Однако получить целевой мономер (**24**) в условиях проведенного эксперимента не удалось. В качестве основного продукта этой реакции был выделен 4-циано-4'-дифениловый эфир акриловой кислоты (**27**). Этот неожиданный результат, возможно, был обусловлен наличием воды в реакционной смеси, вызывающей гидролиз акрилата лития и образование в результате этого гидроокислителя, присутствие которого способствует распаду ариловых эфиров (**22** и **24**). При этом целевой продукт (**24**), возможно, и образуется на начальном

этапе реакции. В результате перечисленных превращений образуется фенолят анион (**26**), являющийся достаточно сильным нуклеофилом, взаимодействие которого с алкилакрилатом (**25**) и, возможно, с эфиром (**24**) приводит к образованию основного продукта реакции (**27**).

Прямое нуклеофильное замещение акрилат анионом сложноэфирного фрагмента в 4-циано-4'-дифениловых эфирах (**22** и **24**) маловероятно, поскольку циано-группа из-за удаленности недостаточно активизирует возможность протекания данной реакции в ароматическом фрагменте, а реагент – акрилат анион – обладает низкой нуклеофильностью.

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



Исследования жидкокристаллических свойств этиловых эфиров (R)-2-(2'-хлор-4''-гексилтерфенил-4-окси)пропионой, (R)-2-[4''-(транс-4-бутилциклогексил)-2'-хлортерфенил-4-окси]пропионой, (R)-2-(2'-хлор-4'''-октилкватерфенил-4-окси)пропионой кислот показали, что для этих соединений характерны образование мезофаз в широком температурном интервале и хорошая смешиваемость с другими классами жидкокристаллических соединений. Эфир, содержащий циклогексилтерфенильный фрагмент (**12в**), образует смектическую фазу А и хиральную нематическую фазу в температурных интервалах

Кр 86 °С Смф А 135 °С ХНф 141,5 °С Иф, а кватерфенильный аналог (**12г**) – хиральную смектическую фазу С и смектическую фазу А в температурных интервалах Кр 43 °С Сф С* 95,6 °С Смф А 149 °С Иф.

Свойства наночастиц селенида кадмия, стабилизированных алифатической и полициклическими кислотами.

На рис. 3 приведены микрофотографии наночастиц CdSe, синтезированных методом 1 (а) и по модифицированной методике (б), полученные ПЭМ.

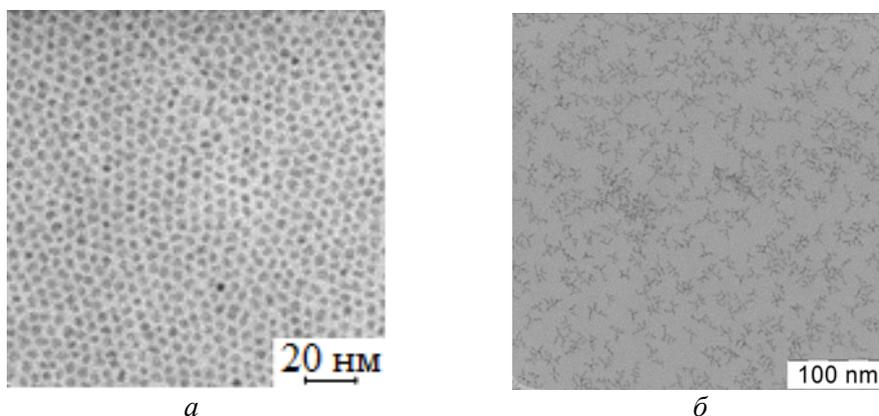


Рис. 3. ПЭМ микрофотографии квантовых точек CdSe, полученных методом 1 (а) и наночастиц по модифицированной методике (б)

Хорошо видно, что первые имеют форму, близкую к сферической, и их можно интерпретировать как квантовые точки размером 4 нм, а во втором случае наблюдается набор морфологических структур типа стержней, и, кроме того, три- и даже тетраподов. Толщина анизотропных стержневидных структур, по данным ПЭМ, составляет 2,5 нм.

В качестве примеров на рис. 4 представлены Фурье-ИК-спектры синтезированных квантовых точек (*a*, кр. 1) и наноструктур (*б*, кр. 1), стабилизированных олеиновой кислотой в качестве лиганда. Помимо этих спектров на тех же рисунках приведены спектры полиароматических кислот, (рис. 4, *a*, кр. 2 и 4, *б*, кр. 2), а именно 3-(4'-октил-3-хлор-4-терфенил)пропановой кислоты (ТФК) и (R)-2-[4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-2'-хлортер-

фенил-4-окси]пропионовой кислоты соответственно. Прежде всего, в спектрах наночастиц, стабилизированных олеиновой кислотой (рис. 4, *a*, кр. 1 и *б*, кр. 1), присутствует выраженная полоса ν_{CO} при 1538 см^{-1} , отвечающая ионной связи COO^- , а кроме того, небольшая по интенсивности полоса при 720 см^{-1} , соответствующая маятниковым колебаниям CH_2 в полиметиленовых цепочках (количество $\text{CH}_2 > 6$). Указанные полосы позволяют говорить о том, что органический лиганд, а именно олеиновая кислота, присутствует на поверхности наночастиц. После проведения «операции» замещения олеиновой кислоты на полициклическую вид спектров (рис. 4, *a*, кр. 3 и рис. 4, *б*, кр. 3) существенно изменяется.

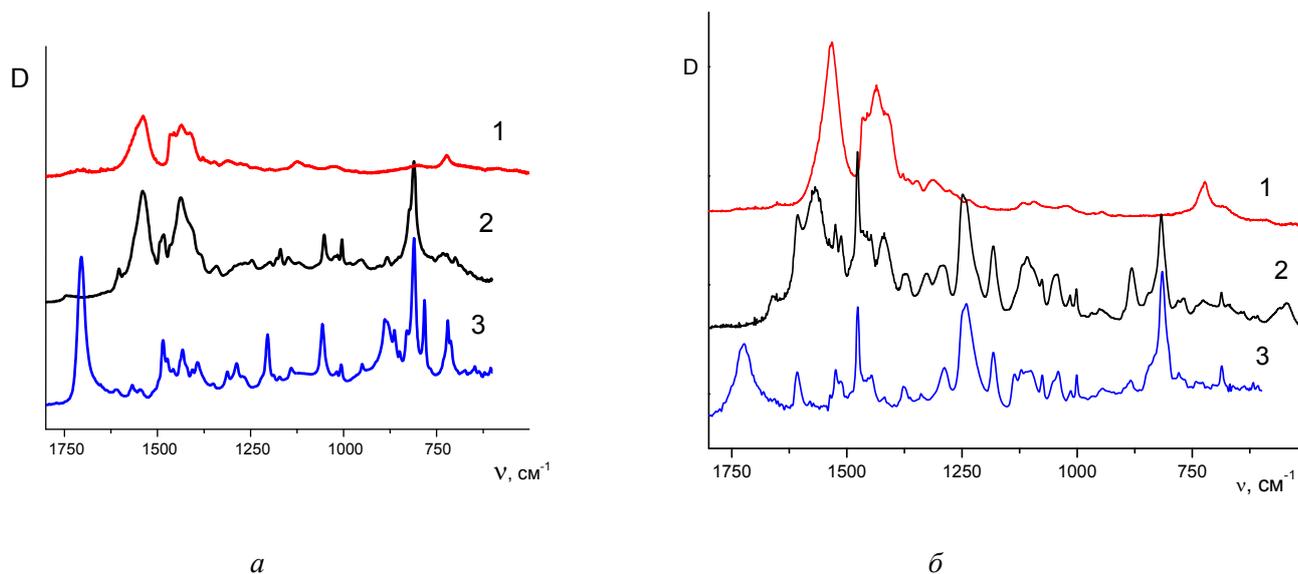


Рис. 4. Фурье-ИК-спектры квантовых точек CdSe (*a*, кр. 1) и наноструктур (*б*, кр. 1), стабилизированных олеиновой кислотой, полиароматических кислот 3-(4'-октил-3-хлор-4-терфенил) (*a*, кр. 2) и (R)-2-[4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-2'-хлортерфенил-4-окси] (*б*, кр. 2) пропионовых кислот, а также наночастиц, модифицированных на поверхности лигандами соответствующих полициклических кислот (*a*, кр. 3 и *б*, кр. 3)

Сравнение спектров поверхностно-модифицированных наночастиц со спектрами соответствующих кислот (рис. 4, *a*, кр. 2 и *б*, кр. 2) говорит о том, что на поверхности наночастиц произошло замещение исходного лиганда лиган-

дами полициклических кислот. При этом замещение олеиновой кислоты на ароматические лиганды не приводит к существенным изменениям спектров поглощения (рис. 5) и люминесценции (рис. 6).

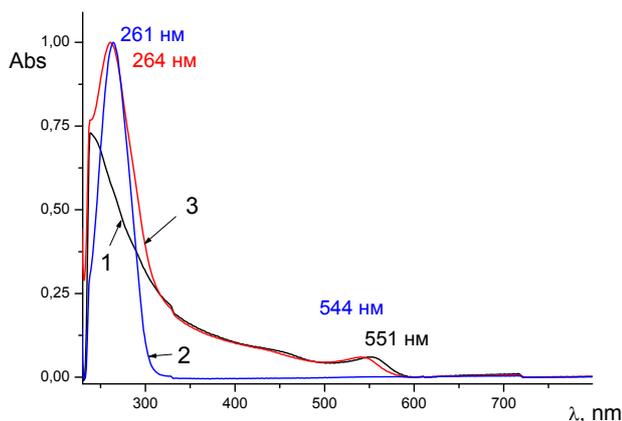


Рис. 5. Спектры поглощения квантовых точек CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой (1), (R)-2-[4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-2'-хлортерфенил-4-окси]пропионовой кислоты (2), а также наночастиц, модифицированных лигандами (R)-2-[4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-2'-хлортерфенил-4-окси]пропионовой кислоты (3)

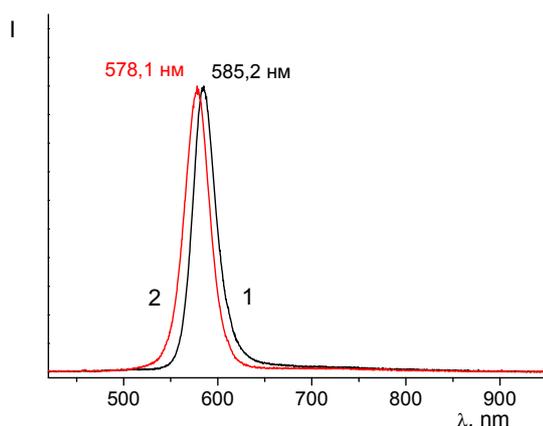


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции золь CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой (1), а также наночастиц, модифицированных лигандами (R)-2-[4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-2'-хлортерфенил-4-окси]пропионовой кислоты (2)

Из спектров видно, что при сохранении экситонной полосы поглощения и люминесценции для модифицированных наночастиц наблюдается незначительный сдвиг в коротковолновую область, что, возможно, связано с перераспределением энергии между полиароматическим лигандом и поверхностью НЧ.

Результаты исследований показали, что (R)-2-(2'-хлор-4''-гексилтерфенил-4-окси)пропионовая (**13a**), (R)-2-[4''-(*транс*-4-бутилциклогексил)-2'-хлортерфенил-4-окси]пропионовая (**13б**) кислоты

характеризуются хорошим комплексообразованием, спецификой взаимодействия с наночастицами и перспективны для создания наноразмерных композиционных материалов.

Выводы

Таким образом, в процессе проведенных исследований модификацией соответствующих 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов с использованием (-)-этил-L-лактата, оптически активных этил-ω-галогеналкиллактатов были синтезированы анизотропные оптически активные 2-арилоксипропионовые кислоты, ариловые эфиры 2-(4-бромбутилокси)пропионовой и 2-(6-бромгексил-окси)пропионовой кислот, на основе которых были получены мезоморфные нанокompозитные материалы и исследованы их свойства. Полученные результаты подтвердили, что анизотропные материалы на основе природных кислот характеризуются спецификой взаимодействия с наночастицами и перспективны для создания наноразмерных композиционных материалов.

Исследования велись по проектам РФФИ № 14-03-90016 и БРФФИ № ХР14-002.

Список литературы / References

1. Gray G.W., Kelly S.M. Liquid crystals for twisted nematic display devices. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9** (11), 2037–2050.
2. Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V., Kulichikhin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Y.V. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: from structural materials to high-tech applications. *Russ Chem Rev.*, 2013, **82** (4), 303–332.
3. Umadevi S., Venkatchalam G., Hegmann T. Nanoparticles: Additives and building blocks for liquid crystal phases. *Handbook of Liquid Crystals*. 2nd ed. By eds. J. W. Goodby et al. Wiley-VCH, 2014, **6**, Ch. 2, 27–76.
4. Thompson K.B., Ginzburg V.V., Matsen M.W., Balazs A.C. Block copolymer-directed assembly of nanoparticles: forming mesoscopically ordered hybrid materials. *Macromolecules*, 2002, **35** (3), 1060–1071.
5. Shandryuk G.A., Matukhina E.V., Vasiliev R.B., Rebrov A.V., Bondarenko G.N., Merkalov A.S., Gasikov A.M., Talroze R.V. Effect of H-bonded liquid crystal polymers on CdSe quantum dot alignment within nanocomposite. *Macromolecules*, 2008, **41** (6), 2178–2185.

6. Tselikov G.I., Timoshenko V.Yu., Plenge J., Rühl E., Shatalova A.V., Shandryuk G.A., Merekalov A.S., Talroze R.V. Photoluminescence properties of cadmium selenide quantum dots embedded in a liquid-crystal polymer matrix. *Semiconductors*, 2013, **47** (5), 647–649.
7. Tselikov G.I., Timoshenko V.Yu., Golovan' L.A., Plenge J., Shatalova A.V., Shandryuk G.A., Kuterina I.Yu., Merekalov A.S., Rühl E., Talroze R.V. Role of the polymer matrix on the photoluminescence of embedded cdse quantum dots. *Chem. Phys. Chem.*, 2015, **16** (5), 1071–1078.
8. Hird M., Gray G.W., Toyne K.J. Cross-Coupling Reactions in the Synthesis of Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **206** (1), 187–204.
9. Bezborodov V., Dabrowski R. Present and future of the liquid crystals chemistry. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **299** (1), 1–15.
10. Dąbrowski R., Bezborodov V. Developing syntheses of new liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2006, **33** (11–12), 1487–1489.
11. Bezborodov V.S., Lapanik V.I., Sasnouski G.M., Haase W. The synthesis and properties of some chiral mesomorphic quaterphenyl and cyclohexylterphenyl derivatives and the FLC compositions based upon them. *Liq. Cryst.*, 2013, **40** (10), 1383–1390.
12. Bezborodov V., Sasnouski G., Dabrowski R., Dziduszek J., Tyvorski V. 3-Aryl- or 3-(trans-4-alkylcyclohexyl)-6-arylcyclohex-2-enonones: synthesis, transformations and mesomorphic properties. *Liq. Cryst.*, 2001, **28** (12), 1755–1760.
13. 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. *Liq. Cryst.*, 2015, **42** (8), 1124–1138.

Поступила в редакцию 19.01.2016 г.
Received 19 January, 2016