

Химия

Научная статья
УДК 547.595.3

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИФЕНИЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

В. С. Безбородов^{1*}, С. Г. Михалёнок¹, Н. М. Кузьменок¹,
А. И. Савельев¹, А. В. Финько^{2,3}, Я. И. Дериков², О. А. Отмахова², Р. В. Тальрозе²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 5.08.2023

Одобрена 4.09.2023

Принята 11.09.2023

Ключевые слова:

функциональные
производные бифенила,
анизотропные
нанокомпозиты,
физико-химические
свойства наноматериалов

АННОТАЦИЯ

Статья посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств анизотропных функциональных производных бифенила, которые были получены из доступных 4',4-бифенилдикарбоновой кислоты, 4'-гидрокси-4-бифенилкарбоновой кислоты, 4'-гидрокси-4-цианобифенила, 4'-пентил-3'-хлор-4-гидроксибифенила с использованием *S*-(-)-октан-2-ола, *L*-(-)-2-гидроксипропановой (молочной) и 6-бромгексановой кислот. В результате проведенных исследований было установлено, что синтезированные соединения характеризуются спецификой взаимодействия с наночастицами и с успехом могут быть использованы в качестве эффективных компонентов анизотропных наноразмерных композиционных материалов.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.6

Для цитирования:

Безбородов В. С., Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Савельев А. И., Финько А. В., Дериков Я. И., Отмахова О. А., Тальрозе Р. В. Синтез и физико-химические свойства функциональных производных бифенила для получения анизотропных наноматериалов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 4. С. 6–18.

*Адрес для переписки: v_bezborodov@yahoo.com

© Безбородов В. С., Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Савельев А. И., Финько А. В., Дериков Я. И., Отмахова О. А., Тальрозе Р. В., 2023

Chemistry

Research Article

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF FUNCTIONAL BIPHENYL DERIVATIVES DESIGNED FOR ANISOTROPIC NANOMATERIALS

V. S. Bezborodov^{1*}, S. G. Mikhalyonok¹, N. M. Kuz'menok¹, A. I. Savelyeu¹
A. V. Finko^{2,3}, Ya. I. Derikov², O. A. Otmakhova², R. V. Talroze²

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

²A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

ARTICLE INFO:

ABSTRACT

Article history:

Received 5 August 2023

Approved 4 September 2023

Accepted 11 September 2023

Key words:

functional derivatives
of biphenyl,
anisotropic nanocomposites,
physico-chemical properties
of nanomaterials

The synthesis and physicochemical properties of anisotropic functional biphenyl derivatives have been investigated. The biphenyl derivatives were obtained from commercially available 4',4'-diphenyldicarboxylic acid, 4'-hydroxy-4-biphenylcarboxylic acid, 4'-hydroxy-4-cyanobiphenyl, 4'-pentyl-3'-chloro-4-hydroxybiphenyl using *S*-(-)-octan-2-ol, *L*-(-)-2-hydroxypropanoic (lactic) and 6-bromohexanoic acids. It was found that the synthesized compounds are able to interact specifically with nanoparticles and can be successfully used as effective components of anisotropic nanosized composite materials.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.6

For citation:

Bezborodov V. S., Mikhalyonok S. G., Kuz'menok N. M., Savelyeu A. I., Finko A. V., Derikov Ya. I., Otmakhova O. A., Talroze R. V. Synthesis and physicochemical properties of functional biphenyl derivatives designed for anisotropic nanomaterials. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (4), 6–18 (in Russ.).

*Corresponding author: v_bezborodov@yahoo.com

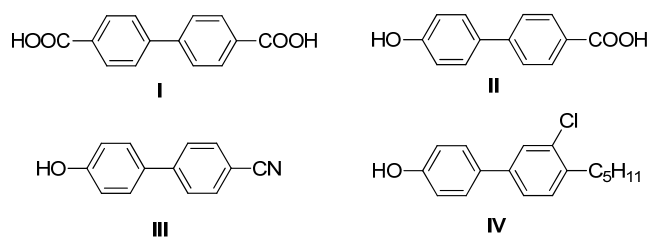
© Bezborodov V. S., Mikhalyonok S. G., Kuz'menok N. M., Savelyeu A. I., Finko A. V., Derikov Ya. I., Otmakhova O. A., Talroze R. V., 2023

Введение

Разработка новых композиционных наноматериалов с широким спектром научного и практического применения является одной из актуальнейших современных фундаментальных и прикладных задач. Было установлено, что одним из наиболее эффективных методов создания современных нанокомпозитов с равномерным и контролируемым размещением наночастиц в среде является подход, основанный на использовании соединений и систем, обладающих анизотропными свойствами, характеризующихся наличием функциональных групп, например, таких как гидроксильная, тиольная, карбоксильная и др., способных к взаимодействию с поверхностью наночастиц. Равномерное распределение и локализация квантовых точек (КТ) в таких системах обусловлена ориентационной упорядоченностью анизотропных молекул, а также взаимодействием и образованием ковалентных, ионных связей между поверхностями квантовых точек и функциональными группами соединений [1–5].

В результате проведенных исследований [6–9] нам удалось продемонстрировать способность анизотропных матриц, содержащих функциональные группы, взаимодействовать с наночастицами и контролировать их равномерное распределение и места локализации в объеме материала. Было показано, 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 свойства нанокомпозитов на основе КТ и, в частности, селенида кадмия.

В продолжение этих исследований [6], учитывая их несомненную актуальность и практическую значимость, представляло интерес синтезировать новые соединения, обладающие наличием различных функциональных групп, способствующих специфическому взаимодействию с наночастицами, и изучить свойства анизотропных нанокомпозитов на их основе. Для осуществления данной цели была рассмотрена возможность получения разнообразных функциональных производных бифенила, включая хиральные, из коммерчески доступных 4',4'-бифенилдикарбоновой кислоты (I), 4'-гидрокси-4-бифенилкарбоновой кислоты (II), 4'-гидрокси-4-цианобифенила (III) и описанного нами ранее 4'-пентил-3'-хлор-4-гидроксибифенила (IV) [10].



Использование подобных производных бифенила в качестве сырья для создания анизотропных нанокомпозитов обусловлено их доступностью, целым рядом несомненных по сравнению с другими ароматическими соединениями преимуществ, к которым следует отнести наличие стержнеобразного (бифенильного) центрального ядра, обуславливающего ориентационную упорядоченность молекул и их анизотропные свойства, а также разнообразие функциональных групп и вариантов их целенаправленной модификации, позволяющее получать новые соединения, перспективные для создания оригинальных наноматериалов с широким спектром практического применения.

Эксперимент

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck), «DC-Fertigfolien Alugram SLI G\UV» (Macherey-Nagel). Элюенты: смесь диэтиловый эфир-гексан, 1:1–5:1; гексан–этилацетат, 5:1–20:1; проявитель пары иода или 4 % раствор KMnO₄. Для выделения индивидуальных веществ методом колоночной хроматографии использовали силикагель Silicagel L 40/100 (40–100 мкм), Kieselgel 60 (0,04–0,063 мм). Для измерения молекулярной массы, размера и структуры полимеров использовали технологию гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Температуры фазовых переходов, тип фазовых состояний определяли с помощью поляризационного микроскопа, оборудованного дополнительно нагревательным столиком – блоком (Linkam). Точки плавления определялись с помощью автоматической системы OptiMelt MPA100 при 1 °С/мин и разрешением 0,1 °С.

Структуру исследованных соединений подтверждали данными ИК-, ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры полученных соединений в растворе CCl₄ записывали на спектрофотометре «Specord IR-75».

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов веществ в CDCl_3 или в DMCO-d_6 записывали на спектрометре «Bruker Avance» (500 МГц), «Bruker UltraShield» (400 МГц).

S-(-)-Октан-2-ил-4'-гидрокси-[1,1'-бифенил]-карбоксилат (**2**) [11, 12], этил-6-(4'-пентил-3'-хлор-[1,1'-бифенил-4-окси])гексаноат (**3**) [10], этил-6-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)гексаноат (**4**) [13, 14] были получены аналогично методам, которые приведены в указанных публикациях.

R-(-)-4-((1-Оксoproпан-2-илокси-1-этокси)-карбонил)-[1,1'-бифенил]-4-карбоновая кислота (**1**). К перемешиваемой смеси бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты (0,04 моль), этилового эфира (*R*)-молочной кислоты (0,05 моль) в 30 мл безводного метилена хлористого при комнатной температуре добавляли дициклогексилкарбодиимид (0,06 моль) и каталитическое количество 4-диметиламинопиридина. Реакционную смесь оставляли на ночь, фильтровали через слой силикагеля. Растворитель удаляли, продукт очищали, используя колоночную хроматографию на силикагеле [элюент: гексан-этилацетат (5:1)], кристаллизовали из толуола. Выход 67 %, т. пл. 163 °С.

^1H ЯМР-спектр (500 МГц, CDCl_3 , δ): 8,18 (д., $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,67 (д., $J = 8,5$ Гц, 2H), 7,65 (с., 4H), 5,34 (д., $J = 7,1$ Гц, 1H), 4,25 (д., 2H, д., $J = 7,1$ Гц), 1,65 (д., $J = 7,1$ Гц, 3H), 1,30 (т., $J = 7,1$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР-спектр (126 МГц, CDCl_3 , δ): 170,7; 165,6; 144,7; 142,2; 136,6; 130,4 (2C), 128,9; 127,4 (2C), 127,3 (2C), 127,1 (2C), 69,2; 61,4; 17,0; 14,1.

S-(+)-Метил-2-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)пропаноат (**5**). Смесь 0,7 ммоль 4'-гидрокси-4-цианобифенила, 0,9 ммоль метилового эфира *R*-молочной кислоты и 0,9 ммоль трифенилфосфина растворяли в 100 мл сухого ТГФ и охлаждали до 0 °С. Затем небольшими порциями при охлаждении добавляли 0,9 ммоль диизопропилазодикарбоксилата. Реакционную смесь выдерживали 17 ч при комнатной температуре. По завершении реакции растворитель удаляли под вакуумом. Оставшееся желтое масло растворяли в 50 мл этилового эфира, 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 %, т. пл. 41 °С.

^1H ЯМР-спектр (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7,68 (д., $J = 8,6$ Гц, 2H), 7,63 (д., $J = 8,6$ Гц, 2H), 7,52 (д., $J = 8,8$ Гц, 2H), 6,98 (д., $J = 8,8$ Гц, 2H), 4,83 (кв., $J = 6,8$ Гц, 1H), 3,78 (с., 3H), 1,66 (д., $J = 6,8$ Гц, 3H).

^{13}C ЯМР-спектр (126 МГц, CDCl_3 , δ): 172,3; 158,1; 145,0; 132,5; 132,4; 128,5; 127,2; 119,0; 115,5; 110,3; 77,3; 77,0; 76,7; 72,5; 52,4; 18,5.

S-(+)-2-(4'-Циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси) -пропановая кислота (**23**). 0,5 ммоль *S*-(+)-метил-2-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)пропаноата (**5**) растворяли в смеси 30 мл ТГФ, 30 мл этилового спирта и 5 мл воды. Затем добавляли 0,9 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. Выход 77 %, т. пл. 143 °С.

^1H ЯМР-спектр (400 МГц, DMCO-d_6) δ 1,53 (д., $J = 6,8$ Гц, 3H, Me), 4,92 (кв., $J = 6,8$ Гц, 1H, CH), 6,99 (д., $J = 8,9$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7,70 (д., $J = 8,8$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7,83 (д., $J = 8,6$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7,88 (д., $J = 8,6$ Гц, 2H, H_{Ar}), 13,09 (с., 1H, OH).

^{13}C ЯМР-спектр (101 МГц, DMCO-d_6) δ 18,2; 71,5; 109,2; 115,4; 119,0; 126,9; 128,3; 130,9; 132,8; 144,2; 158,1; 172,9.

Соединения (**7–32**) были получены согласно схемам синтеза, представленным на рис. 1–5, 7–9, и опубликованным ранее нами методам [6, 7, 9, 10, 15].

8-(3'-Хлор-4'-пентил-[1,1'-бифенил]-4-илокси)-окт-1-ен-3-он (**13**). Выход 67 %, т. пл. = 63–64 °С.

^1H ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl_3) δ 0,95 (т., $J = 7,0$ Гц, 3H, Me), 1,39–1,43 (м., 4H, CH₂), 1,53–1,59 (м., 2H, CH₂), 1,64–1,69 (м., 2H, CH₂), 1,71–1,79 (м., 2H, CH₂), 1,83–1,90 (м., 2H, CH₂), 2,67 (т., $J = 7,3$ Гц, 2H, CH₂), 2,75–2,78 (м., 2H, CH₂), 4,03 (т., $J = 6,4$ Гц, 2H, CH₂), 5,86 (дд., $J = 10,5$; 1,1 Гц, 1H, CH_{винил}), 6,26 (дд., $J = 17,7$; 1,1 Гц, 1H, CH_{винил}), 6,40 (дд., $J = 17,7$; 10,5 Гц, 1H, CH_{винил}), 6,97 (д., $J = 8,7$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7,29 (д., $J = 4,9$ Гц, 1H, H_{Ar}), 7,39 (дд., $J = 7,9$; 1,9 Гц, 1H, H_{Ar}), 7,50 (д., $J = 8,7$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7,56 (д., $J = 1,8$ Гц, 1H, H_{Ar}).

^{13}C ЯМР-спектр (101 МГц, DMCO-d_6) δ 14,2; 22,7; 23,8; 25,9; 29,2; 29,7; 31,7; 33,4; 39,6; 67,9; 114,9 (2C), 125,0; 127,5; 128,0 (2C), 128,2; 130,7; 132,3; 134,4; 136,7; 138,7; 140,1; 158,9; 200,9.

6-(4'-Циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)гексановая кислота (**22**). Выход 75 %, т. пл. = 81 °С.

^1H ЯМР-спектр (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 1,39–1,47 (м., 2H, CH_2), 1,53–1,61 (м., 2H, CH_2), 1,70–1,77 (м., 2H, CH_2), 2,24 (т., $J = 7,3$ Гц, 2H, CH_2), 4,02 (т., $J = 6,4$ Гц, 2H, CH_2), 7,05 (д., $J = 8,8$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7,70 (д., $J = 8,7$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7,84 (д., $J = 8,5$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7,88 (д., $J = 8,3$ Гц, 2H, H_{Ar}), 12,02 (с., 1H, OH).

^{13}C ЯМР-спектр (101 МГц, ДМСО- d_6) δ 24,4; 25,2; 28,5; 33,7; 67,6; 109,1; 115,2 (2C), 119,1; 126,9 (2C), 128,4 (2C), 130,4; 132,9 (2C), 144,4; 159,4; 174,6.

(*R*)-1-(1-([1,1'-бифенил]-4-илокси)этил)циклопропан-1-ол (**29**) Выход 60 %, т. пл. 101 °С.

^1H ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl_3) δ 0,63–0,72 (м., 2H, CH_2), 0,87–0,94 (м., 2H, CH_2), 1,42 (д., $J = 6,3$ Гц, 3H, Me), 2,59 (уш. с., 1H, OH), 4,14 (кв., $J = 6,3$ Гц, 1H, CH), 6,98 (м., 2H), 7,00 (д., $J = 8,7$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7,31 (т., $J = 7,3$ Гц, 1H, H_{Ar}), 7,42 (т., $J = 7,6$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7,52 (м., 2H, H_{Ar}), 7,52 (д., $J = 8,7$ Гц, 2H, H_{Ar}), 7,56 (д., $J = 7,4$ Гц, 2H, H_{Ar}).

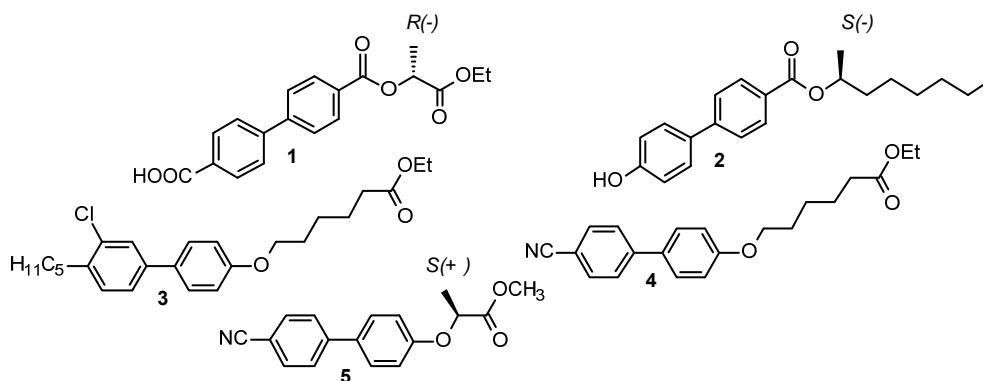
^{13}C ЯМР-спектр (101 МГц, CDCl_3) δ 10,8; 13,4; 15,9; 58,2; 79,0; 116,7 (2C), 126,9 (3C), 128,3 (2C), 128,9 (2C), 134,4; 140,8; 157,5.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами было показано [6, 7, 9, 10, 15], что анизотропные 6-арилгексановые кислоты, 8-арилокт-1-ен-3-оны (винилкетоны), оптически активные 2-арилоксипропановые кислоты эффективно могут быть использованы для создания нанокompозитных материалов, представляющих практический интерес. Карбоксильная группа кислот, обладая специфическим взаимодействием с наночастицами, создает условия для их равномерного распределения и локализации в анизотропных средах. Склонная к полимеризации винилкетонная

группа 8-арилокт-1-ен-3-онов способствует стабилизации ориентационной упорядоченности молекул и вносит дополнительный вклад в поддержание равномерного распределения наночастиц в композитах. Использование оптически активных соединений, содержащих аналогичные функциональные группы, позволяет локализовать и контролировать расположение хиральных центров на поверхностях наночастиц, обуславливает специфику свойств наноматериалов, значительно расширяющих область их практического применения. Внедрение наночастиц полупроводников определенной структуры, формы и размеров в матрицу с контролируемой хиральностью может создавать структурные условия, которые позволяют получать, например, полосу люминесцентной эмиссии нанокompозита, расположенную на границах спектральной области селективного отражения, присущего спиральной структуре хиральной матрицы. При этом следует также ожидать влияния величины оптической активности и ее изменения на поверхности квантовых точек на оптические характеристики нанокompозитных материалов.

Учитывая эти данные, мы в продолжение наших работ, используя в качестве исходных субстратов производные бифенила (**I–IV**), синтезировали оптически активные *R*-(-)-4-(((1-оксопропан-2-ил-1-этокси)окси)карбонил)-[1,1'-бифенил]-4-карбоновую кислоту (**1**), *S*-(-)-октан-2-ил-4'-гидрокси-[1,1'-бифенил]карбоксилат (**2**), этил-6-(4'-пентил-3'-хлор-[1,1'-бифенил]-4-окси)гексаноат (**3**), этил-6-((4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси)гексаноат (**4**), *S*-(+)-метил-2-((4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси)пропаноат (**5**) и рассмотрели варианты использования их, а также некоторых продуктов их модификации для создания наноматериалов.



В процессе проведенных исследований было установлено, что *R*(–)-4-(((1-оксипропан-2-ил-1-этокси)окси)карбонил)-[1,1'-бифенил]-4-карбоновая кислота (**1**) и *S*(–)-октан-2-ил-4'-гидрокси-[1,1'-бифенил]карбоксилат (**2**) обладают довольно высокими значениями удельного оптического вращения: +19,42 (0,0824 г/мл, ТГФ) и –42,23 (0,104 г/мл, ТГФ) соответственно, и могут быть использованы в качестве эффективных оптически активных добавок для создания хиральных нанокомпозитов, обладающих селективным отражением света в видимой области спектра. Кроме этого, дополнительно была рассмотрена возможность использования *S*(–)-октан-2-ил-4-гидрокси-[1,1'-бифенил]карбоксилата (**2**) для синтеза соответствующего меркаптопроизводного (**6**) (рис. 1), поскольку меркапто-группы, как следует из литературных данных [1–3], характеризуются высокой эффективностью взаимодействия с наночастицами золота, серебра, CdTe, другими КТ и также могут способствовать равномерному распределению легированных НЧ в анизотропных матрицах.

Последовательным прибавлением *трет*-бутилата натрия и диметилтиокарбамоилхлорида к

раствору исходного гидроксикарбоксилата (**2**) в ДМФА синтезировали тиокарбамоилкарбоксилат (**7**), который далее подвергли перегруппировке Ньюмана – Кварта [15], выдерживая при температуре 260 °С в течение 60 ч. Полученный (*S*)-1-метилгептил-4'-((диметилкарбамоил)тио)-[1,1'-бифенил]-4-карбоксилат (**8**) обрабатывали щелочью кипячением в смеси воды и тетрагидрофурана, предполагая селективность протекания реакции и образование в качестве основного продукта *S*(–)-октан-2-ил-4'-меркапто-[1,1'-бифенил]-4-карбоксилата (**6**). Однако оказалось, что в данных условиях одновременно со снятием диметилкарбамоильного фрагмента происходит и гидролиз сложноэфирной группы, приводя в результате к 4'-меркапто-[1,1'-бифенил]-4-карбоновой кислоте (**9**). Использование других оснований (^tBuONa, NaN в ТГФ) для снятия защитной группы с атома серы, проведение реакции при комнатной температуре привели к аналогичным результатам и также не позволили получить планируемый *S*(–)-октан-2-ил-4'-меркапто-[1,1'-бифенил]-4-карбоксилат (**6**) (рис. 1).

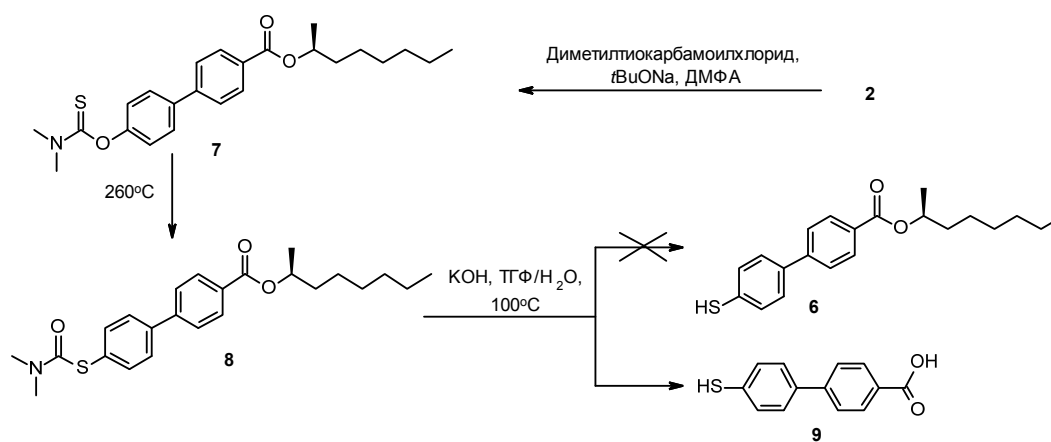


Рис. 1. Синтез меркаптопроизводных

Fig. 1. Synthesis of mercapto derivatives

Этил-6-(4'-пентил-3'-хлор-[1,1'-бифенил-4-окси])гексаноат (**3**), полученный взаимодействием 4'-пентил-3'-хлор-[1,1'-бифенил]-4-ола (**1**) с этиловым эфиром 6-бромгексановой кислоты [11, 12], превращали в соответствующие карбоновую кислоту (**10**) и бифенилвинилкетон (БВК) (**13**).

Схема синтеза винилкетона включает следующие стадии: получение циклопропан-1-ола

(**11**) из эфира (**3**) с использованием реакции Кулинковича; расщепление цикла с образованием соответствующего замещенного 2-бромэтилкетона (**12**); дегидробромирование 2-бромэтилкетона (**12**) и выделение целового бифенилвинилкетона – 8-(4'-пентил-3'-хлор-[1,1'-бифенил-4-окси])окт-1-ен-3-она (**13**) (рис. 2).

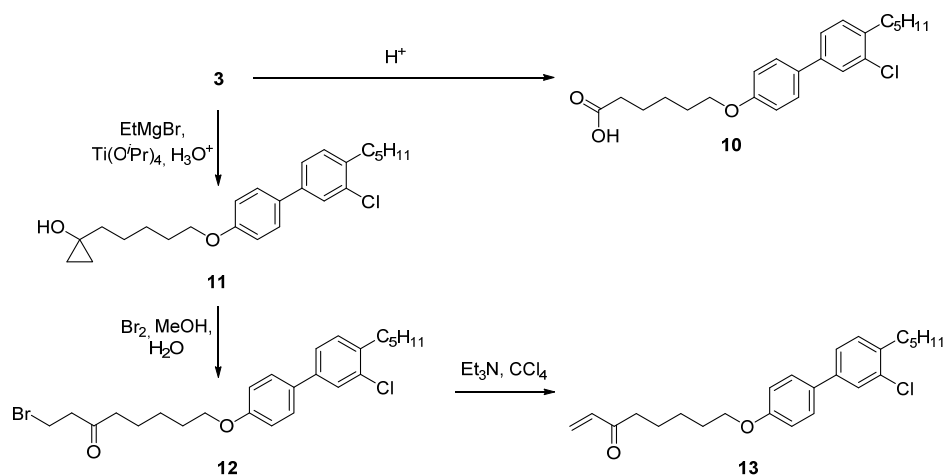


Рис. 2. Синтез 6-(4'-пентил-3'-хлор-[1,1'-бифенил-4-окси])гексановой кислоты (**10**) и 8-(4'-пентил-3'-хлор-[1,1'-бифенил]-4-окси)окт-1-ен-3-она (**13**)

Fig. 2. Synthesis of 6-(3'-chloro-4'-pentyl-[1,1'-biphenyl-4-hydroxy])hexanoic acid (**10**) and 8-(3'-chloro-4'-pentyl-[1,1'-biphenyl]-4-oxo)oct-1-en-3-one (**13**)

Выход БВК (**13**) достигал 75 %. Кроме этого, тщательный анализ и хроматографическое разделение реакционной смеси позволили дополнительно

но идентифицировать и выделить 4 побочных продукта (**14–17**), которые образуются с выходами 2,5–6 % в процессе реакции (рис. 3).

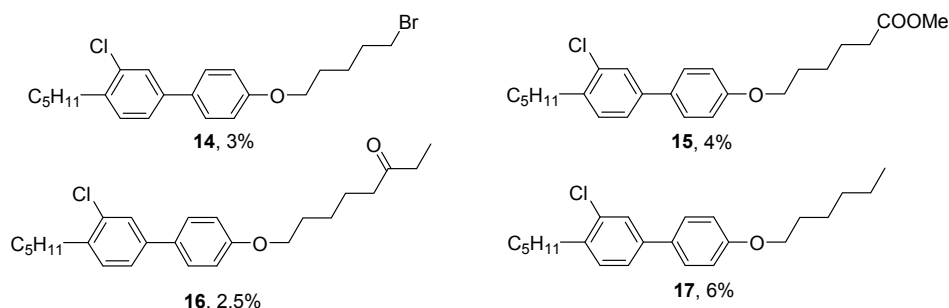


Рис. 3. Побочные продукты (**14–17**), образующиеся в процессе реакции Кулинковича

Fig. 3. By-products (**14–17**) formed during the Kulinkovich reaction

Кетон (**16**) представляет собой продукт изомеризации исходного циклопропанола (**11**), а бромид (**14**) и сложный эфир (**15**) являются, по-види-

мому, результатом расщепления α- и α'-бромкетонов (**18, 19**), образующихся из этилкетона (**16**) в условиях реакции (рис. 4).

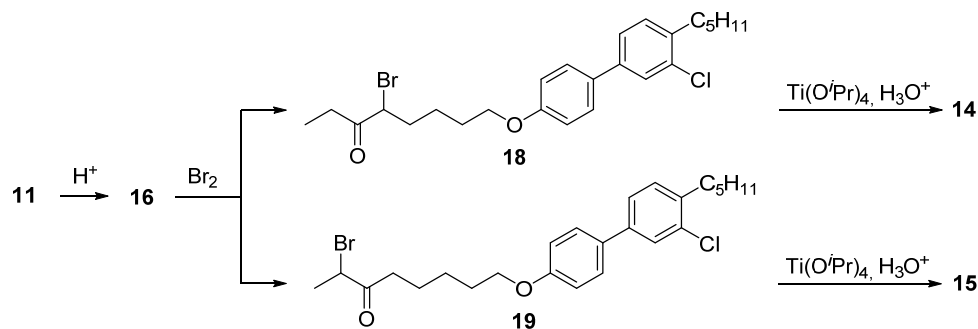


Рис. 4. Образование побочных продуктов (**14**, **15**) в процессе реакции Кулинковича

Fig. 4. By-products (**14**, **15**) formed during the Kulinkovich reaction

Минимизировать побочные процессы удалось за счет сокращения времени выдерживания исходного субстрата в кислой среде путем увеличения скорости добавления брома.

Образование пентиларилового эфира (**17**) можно объяснить вполне вероятным раскрытием β -углерод-углеродной связи циклопропанола (**11**) под действием брома и последующим расщеплением спирта (**21**) (рис. 5).

Строение промежуточных и конечных соединений подтверждено данными ЯМР спектроскопии – ^1H и ^{13}C . Обработка КТ раствором 6-арилоксигексановой кислоты (**10**) в толуоле и проведенный анализ полученных результатов показали, что процесс взаимодействия протекает успешно и завершается образованием квантовых точек, стабилизированных анизотропной кислотой.

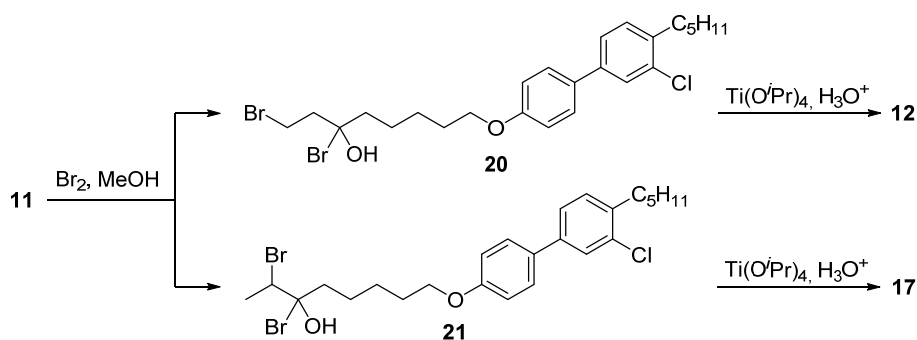


Рис. 5. Образование побочных продуктов (**12**, **17**) в процессе реакции Кулинковича

Fig. 5. By-products (**12**, **17**) formed during the Kulinkovich reaction

В ИК-спектрах полученных образцов, появляются полосы при 1605 и 1524 см^{-1} , характерные для ароматических фрагментов кислоты (**10**). Наличие карбоксильной группы подтверждается интенсивной полосой при 1699 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы. Следует отметить, что полосы при $1460\text{--}1470\text{ см}^{-1}$, соответствующие фенильным фрагментам, хорошо видны как в спектрах кислоты, так и КТ. Кроме

этого, в спектрах КТ появляются полосы в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, характерные 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 (**10**) с КТ в результате сильного взаимодействия карбоксильной группы с поверхностью наночастиц происходит образование аниона, сопровождающееся образованием солевой формы.

Сравнительный анализ ^1H ЯМР-спектров бифенилвинилкетона (**13**) в исходном состоянии и после нагрева подтвердил легкость протекания полимеризации при нагревании образца. В спектре ^1H ЯМР БВК (**13**) до нагрева присутствуют характерные сигналы протонов винильного фрагмента в области 5,8–6,5 м.д. После термообработки эти сигналы исчезают, что является убедительным доказательством процесса полимеризации винилкетонного фрагмента при высокой температуре.

Бифенилвинилкетон (БВК) (**13**) оказался наиболее реакционноспособным в ряду изученных нами ароматических винилкетонов [10]. При

нагреве чистого БВК до 80 °С происходит самоиницируемая полимеризация, причем уже за 30 мин от начала реакции наблюдается высокомолекулярный продукт с молекулярной массой $M_w = 539,6$ кДа (рис. 6, *a*). При добавлении радикального инициатора – динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) в количестве 0,4 моль. % за те же 30 мин полимеризации можно наблюдать высокомолекулярный полимер с $M_w = 701,2$ кДа (рис. 6, *b*). При осуществлении полимеризации в растворе диоксана при той же концентрации инициатора и времени реакции M_w существенно снижается до 98,6 кДа (рис. 6, *c*).

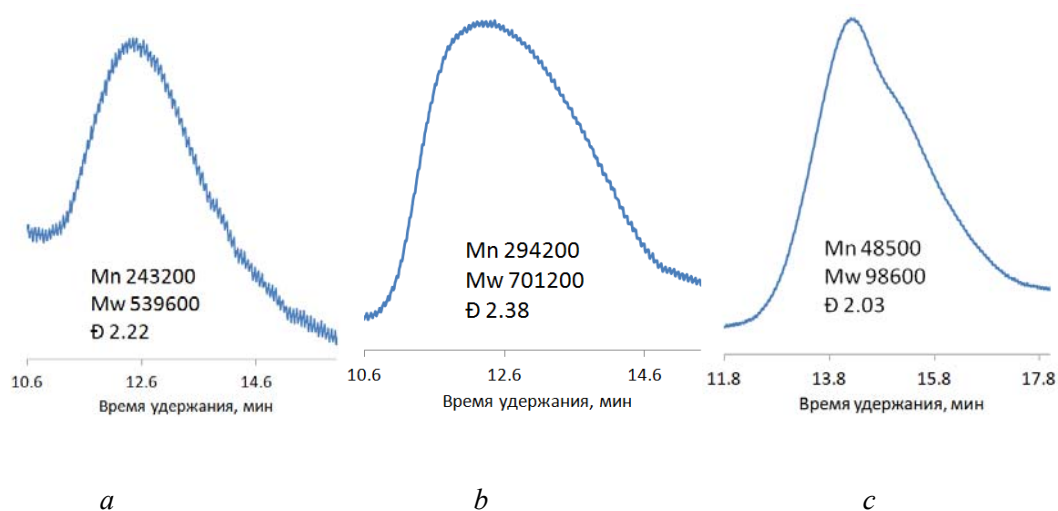


Рис. 6. Кривые ГПХ полимеров БВК, полученных самоиницированной полимеризацией в массе (*a*), радикальной полимеризацией в массе (*b*) и радикальной полимеризацией в растворе диоксана (*c*)

Fig. 6. GPC curves of BVK polymers obtained by self-initiated bulk polymerization (*a*), bulk radical polymerization (*b*), and radical polymerization in dioxane solution (*c*)

Очевидно, что карбоксильная группа 6-(4'-пентил-3'-хлор-[1,1'-бифенил-4-окси])гексановой (**10**) кислоты характеризуется хорошим комплексобразованием, спецификой взаимодействия с наночастицами материалов, а склонная к полимеризации винилкетонная группа 8-(4'-пентил-3'-хлор-[1,1'-бифенил-4-окси])окт-1-ен-3-она (**13**) может способствовать стабилизации ориентационной упорядоченности молекул и вносить дополнительный вклад в поддержание равномерного распределения наночастиц в анизотропных средах.

С учетом этих данных представляло интерес также осуществить аналогичные превращения этил-6-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)гексаноата (**4**) и *R*-(+)-метил-2-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-ил-окси)пропаноата (**5**), поскольку наличие цианогруппы в этих соединениях обуславливает возможность получения соответствующих высокополимерных карбоновых кислот, винилкетонных и создания на их основе анизотропных нанокомпозитов с широким спектром свойств, среди которых следует отметить чувствительность к воздействию электрического поля.

Этил-6-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)гексаноат (**4**) и *R*-(+)-метил-2-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)пропаноат (**5**) получали взаимодействием 4-гидрокси-4'-цианобифенила с этиловым эфиром 6-бромгексановой кислоты и *S*-(-)-метиллактатом аналогично опубликованным ранее методам [6, 7, 9, 10, 15]. Последующим щелочным гидролизом эфиров (**4**, **5**) синтезировали 6-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)гексановую (**22**) и *R*-(+)-2-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)пропановую (**23**) кислоты, а при их взаимодействии с этилмагнийбромидом в условиях реакции Кулинковича ожидали получить соответствующие ви-

нилкетоны. Однако к сожалению, ожидания не оправдались, поскольку в данном случае гладкое протекание реакции, которую осуществляли с использованием трехкратного мольного избытка этилмагнийбромид в присутствии каталитических количеств изопропилата титана (**IV**), осложняется рядом конкурентных процессов с участием цианогруппы исходных субстратов (**4**, **5**), что приводит к образованию смеси продуктов (**24–27**), среди которых следует отметить 8-(4'-пропионил-[1,1'-бифенил]-4-окси)октан-3-он (**26**) и 1-(4'-(3-гидрокси-3-этилпентил-2-окси)-[1,1'-бифенил]-4-пропан-1-он (**27**) (рис. 7).

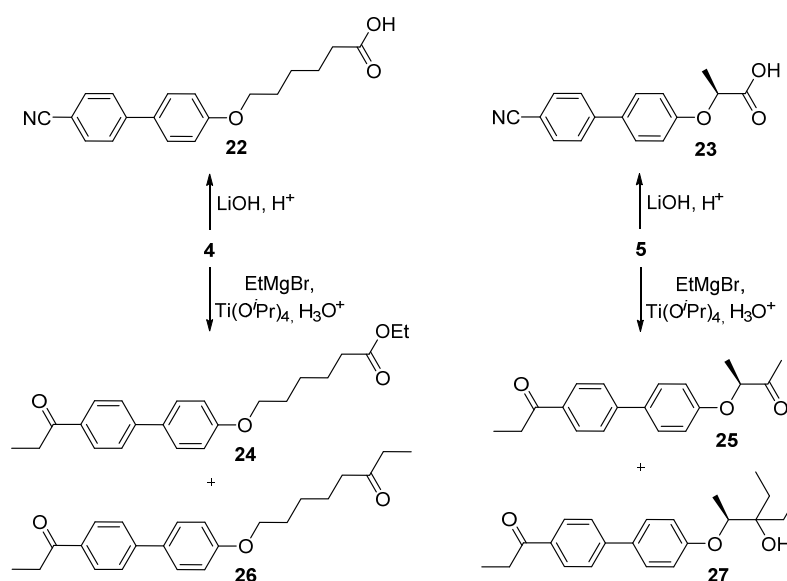


Рис. 7. Превращения этил-6-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)гексаноата (**4**) и *R*-(+)-метил-2-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)пропаноата (**5**)

Fig. 7. Transformations of ethyl 6-(4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yloxy)hexanoate (**4**) and *R*-(+)-methyl 2-(4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yloxy)propanoate (**5**)

Для более подробного исследования процесса получения хиральных винилкетонов в качестве модельного соединения был использован *R*-(+)-этил-2-(4'-циано-[1,1'-бифенил]-4-илокси)пропаноат (**28**). После проведения реакции и разделения реакционной смеси с помощью колоночной хроматографии удалось выделить и идентифицировать, кроме целевого циклопропанола (**29**, 60 %) и тра-

диционно отмеченного продукта перэтерификации (**30**, 2 %), третичный спирт (**31**, 15 %) и 4-гидроксибифенил (**32**, 19 %) (рис. 8). В связи с известными фактами высокой реакционной способности гидроксициклопропанов и их склонностью вовлекаться в реакции с раскрытием цикла [10] нами была изучена стабильность циклопропанола (**29**) в присутствии избытка этилмагнийбромид.

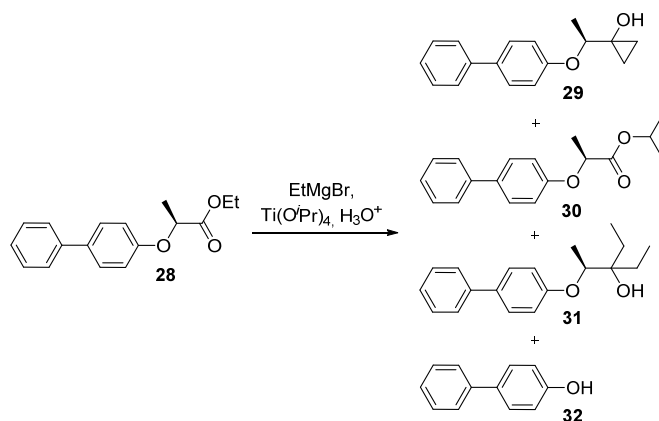


Рис. 8. Реакция Кулинковича с *R*-(+)-этил-2-([1,1'-бифенил]-4-илокси)пропаноатом (28)

Fig. 8. Kulinkovich reaction with *R*-(+)-ethyl 2-([1,1'-biphenyl]-4-yloxy)propanoate (28)

Проведенные исследования показали, что после выдерживания субстрата и реагента в течение часа при комнатной температуре наблюдается заметное образование спирта (31) и 4-гидроксибифенила (32).

Образование спирта (31) происходит вследствие изомеризации циклопропанольного кольца алкоголята (33) с последующим восстановлением промежуточного кетона (34) (превращение I).

Выделение 4-гидроксибифенила (32) является, по-видимому, результатом расщепления прос-

той эфирной связи со стороны ароматического фрагмента алкоголята (33) вследствие внутримолекулярного нуклеофильного замещения (превращение II). Судьба возможного спироциклического оксирана (37) определяется последующим гидролизом в кислой среде в процессе выделения с превращением в алифатический гидроксикетон (38) (рис. 9).

Состав и строение всех выделенных продуктов (28–32) доказано данными ¹H и ¹³C ЯМР-спектров.

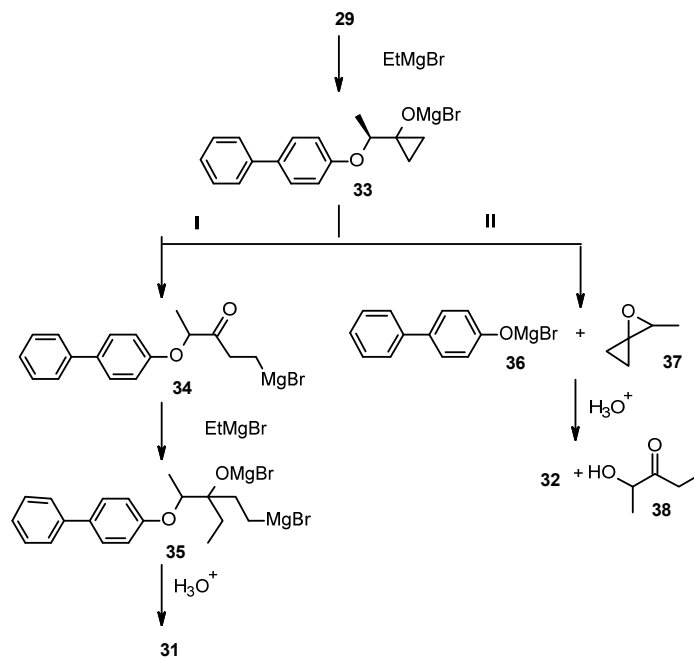


Рис. 9. Взаимодействие циклопропанола (29) с избытком этилмагнийбромида

Fig. 9. Interaction of cyclopropanol (29) with an excess of ethylmagnesium bromide

Очевидно, что использование избытка этил-магний бромида в реакции с этил-2-арил-оксипропаноатами, увеличение времени реакции способствуют расщеплению целевого циклопропанола со снижением его выхода и усложнением реакционной смеси.

Заключение

Синтезированы новые анизотропные производные бифенила, содержащие функциональные группы. Установлено, что новые анизотропные лиганды, имеющие стержнеобразную форму молекул, 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 и винилкетонами, по сравнению с НЧ, стабилизированными алифатическими кислотами, аналогичными олеиновой кислоте, является также возможность получения на их основе хорошо упорядоченных наноконструкций. Результаты проведенных исследований подтверждают, что анизотропные материалы, полученные на основе новых производных бифенила, могут рассматриваться как источник для создания эффективных наноконструкций.

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

Acknowledgments: this work was supported in part by the BRFFR (grant no. X20P-148) and the RFBR (grant No. 20-53-0035).

Список источников / References

1. Mirzaei J., Urbanski M., Yu. K., Kitzerow H.S. Nanocomposites of a nematic liquid crystal doped with magic-sized CdSe quantum dots. *Mater. Chem.*, 2011, **21** (34), 12710–12716. DOI: 10.1039/C1JM11832C.
2. Shen Y., Dierking I. Perspectives in liquid-crystal-aided nanotechnology and nanoscience. *Appl. Sci.* 2019, **9** (12), 2512. DOI: 10.3390/app9122512.
3. 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.
4. 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.
5. Mirzaei J., Reznikov M., Hegmann T. Quantum dots as liquid crystal dopants. *Mater. Chem.*, 2012, **22**, 22350–22365. DOI: 10.1039/c2jm33274d.
6. Безбородов В. С., Финько А. В., Михалёнок С. Г., Дериков Я. И., Шандрюк Г. А., Кузьменок Н. М., Орёл А. С., Карпов О. Н., Тальрозе Р. В. Анизотропные производные 6-арил-оксигексановой кислоты и наноконструкты на их основе // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2021. Т. 21, № 2. С. 24–34. [Bezborodov V.S., Finko A.V., Mikhalyonok S.G., Derikov Ya.I., Shandryuk G.A., Kuz'menok N.M., Arol A.S., Karpov O.N., Talroze R.V. Anisotropic derivatives of 6-aryloxyhexanoic acid and nanocomposites based on them. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, **21** (2), 24–34. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2021.2.24].
7. Bezborodov V.S., Finko A.V., Mikhalyonok S.G., Derikov Ya.I., Shandryuk G.A., Kuz'menok N.M., Arol A.S., Karpov O.N., Talroze R.V. Synthesis of new mesomorphic terphenyl derivatives: the influence of terphenylene and functional fragments on the mesomorphic properties and ligand exchange on quantum dots. *Liq. Cryst.*, 2021, **48** (11), 1544–1554. DOI: 10.1080/02678292.2021.1884912.
8. Karpov O.N., Bondarenko G.N., Merkalov A.S., Shandryuk G.A., Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Skryleva E.A., Golovan L.A., Talroze R.V. Formation of the inorganic and organic shells on the surface of CdSe quantum dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13** (30), 36190–36200. DOI: 10.1021/acsami.1c10315.
9. Merkalov A.S., Shandryuk G.A., Bezborodov V.S., Otmakhova O.A., 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.
10. Derikov Y.I., Belousov D.R., Finko A.V., Shandryuk G.A., Kuz'menok N.M., Mikhalyonok S.G., Bezborodov V.S., Chernikova E.V., Talroze R.V. Novel mesogenic vinyl ketone monomers and their based polymers. *Polymers*, 2023, **15** (1), 5–15. DOI: 10.3390/polym15010005.
11. Jiang Y., Gao Y., Zeng S., Li J., Wang J., Zhang B. Synthesis and characterization of novel side-chain chiral liquid crystalline elastomers with long dimer mesogens. *Liq. Cryst.*, 2018, **45** (9), 1353–1365. DOI: 10.1080/02678292.2018.1441453.
12. Ying J.; Yuehua C., Baoyan Z. Novel cholesteric liquid crystalline elastomers containing dimer type nematic and chiral liquid crystalline side-chains. *RSC Adv.*, 2016, **6** (85), 81902–81912. DOI: 10.1039/C6RA19330G.
13. Gonçalves D.P.N., Hegmann T. Chirality transfer from an innately chiral nanocrystal core to a nematic liquid crystal: surface-modified cellulose nanocrystals.

Angew. Chem. Int. Ed., 2021, **60** (32), 17344–17349.
DOI: 10.1002/anie.202105357.

14. Belaiassaoui A., Cowling S.J., Saez I.M., Goodby J.W. Core chirality based tailoring of the liquid crystalline properties of supermolecular tetrapedes. *Soft Matter*, 2010, **6** (9), 1958–1963. **DOI:** 10.1039/b927008f.
15. Финько А. В., Саакян А. С., Безбородов В. С., Михалёнок С. Г. Проблемы синтеза меркаптопроизводных из соответствующих гидроксипроизводных полифениленов. *ЖОрХ*. 2023. Т. 59, № 5. С. 655–664. **DOI:** 10.31857/S0514749223050130. [Finko A.V., Saakian A.S., Bezborodov V.S., Mikhalyonok S.G. Problems of the synthesis of mercapto derivatives from the corresponding hydroxy polyphenylene derivatives. *Russ. J. Org. Chem.*, 2023, **59**, 826–833. **DOI:** 10.1134/S1070428023050135].

Вклад авторов:

Авторы сделали эквивалентный вклад в эту статью.

Contribution of the authors:

The authors contributed equally to this article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

Безбородов В. С. – <https://orcid.org/0000-0003-1903-7957>
Михалёнок С. Г. – <https://orcid.org/0000-0002-7433-9889>
Кузьменок Н. М. – <https://orcid.org/0009-0008-2408-9536>
Савельев А. И. – <https://orcid.org/0009-0009-0446-2409>
Финько А. В. – <https://orcid.org/0000-0002-1334-9485>
Дериков Я. И. – <https://orcid.org/0000-0001-6944-5700>
Отмахова О. А. – <https://orcid.org/0009-0006-1259-8056>
Тальрозе Р. В. – <https://orcid.org/0000-0002-9151-5493>

Поступила 5.08.2023, одобрена 4.09.2023, принята 11.09.2023
Received 5.08.2023, approved 4.09.2023, accepted 11.09.2023