

Научная статья

УДК 544.25:544.252.22:538.94

ВНЕДРЕНИЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ МАТРИЦУ

О. Н. Карпов¹, Я. И. Дериков¹, А. В. Финько^{1,2}, А. И. Савельев³, С. Г. Михалёнок³,
Н. М. Кузьменок³, В. С. Безбородов³, Р. В. Тальрозе^{1*}

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия*

³*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 26.05.2023

Одобрена 19.06.2023

Принята 26.06.2023

Ключевые слова:

квантовые точки,
жидкие кристаллы,
нанокompозиты

АННОТАЦИЯ

Обсуждается важный аспект современного материаловедения, а именно возможность сочетания неорганических наночастиц и жидких кристаллов в композиционных материалах. Данные системы позволяют сочетать в себе не только жидкокристаллические свойства матрицы, но и люминесцентные свойства квантовых точек. В качестве матрицы использована пятикомпонентная смесь, состоящая преимущественно из производных 4-цианобифенила. Показано замещение лигандов, сформированных при синтезе квантовых точек, производными органических кислот. На примере двух новых оптически активных лигандов продемонстрирована хирализация нематической матрицы и возможность внедрения в нее квантовых точек.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.3.23

Для цитирования:

Карпов О. Н., Дериков Я. И., Финько А. В., Савельев А. И., Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Безбородов В. С., Тальрозе Р. В. Внедрение квантовых точек CdSe/ZnS в жидкокристаллическую матрицу // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 3. С. 23–35.

*Адрес для переписки: rtalroze@ips.ac.ru

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

Research Article**INTRODUCTION OF CdSe/ZnS QUANTUM DOTS INTO LIQUID CRYSTALLINE MATRIX**

O. N. Karpov¹, Ya. I. Derikov¹, A. V. Finko^{1,2}, A. I. Saveliev³, S. G. Mikhalyonok³,
N. M. Kuzmenok³, V. S. Bezborodov³, R. V. Talroze^{1*}

¹*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Moscow, Russia*

²*Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia*

³*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

ARTICLE INFO:**Article history:**

Received 26 May 2023

Approved 19 June 2023

Accepted 26 June 2023

Key words:

quantum dots,
liquid crystals,
nanocomposites

ABSTRACT

An important aspect of modern materials science, namely the possibility of combining inorganic nanoparticles and liquid crystals in composite materials is discussed. These systems make it possible to combine liquid crystal properties of matrix and luminescent properties of quantum dots. A five-component mixture consisting mainly of 4-cyanobiphenyl derivatives used as a matrix. The substitution of ligands formed during the synthesis of quantum dots with derivatives of organic acids is shown. Using two new optically active ligands, the chiralization of the nematic matrix was demonstrated by introducing quantum dots into it.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.3.23

For citation:

Karpov O. N., Derikov Ya. I., Finko A. V., Savel'ev A. I., Mikhalyonok S. G., Kuzmenok N. M., Bezborodov V. S., Talroze R. V. Introduction of CdSe/ZnS quantum dots into liquid crystalline matrix. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (3), 23–35 (in Russ.).

*Corresponding author: rtalroze@ips.ac.ru

© Karpov O. N., Derikov Ya. I., Finko A. V., Saveliev A. I., Mikhalyonok S. G., Kuzmenok N. M., Bezborodov V. S., Talroze R. V., 2023

Введение

Введение наночастиц в жидкокристаллические среды в последние годы является очень интересным направлением исследований, которые могут дать новые гибридные материалы для оптических приложений. Расположение квантовых точек в жидких кристаллах зависит от свойств поверхности частиц и концентрации в жидкокристаллической среде. Варьируя эти параметры, можно наблюдать интересные структуры и фазовое поведение с использованием поляризованной оптической и флуоресцентной микроскопии [1–4].

В современном мире жидкие кристаллы играют важную роль в качестве компонента таких систем, как ЖК-экраны, модуляторы света, оптические и биологические сенсоры [5, 6]. Легирование или преднамеренное смешивание небольших количеств добавок с жидкими кристаллами является одним из наиболее распространенных методов настройки оптических и электрооптических свойств нематических жидких кристаллов (ЖК) [7]. При введении квантовых точек (КТ) в жидкокристаллические матрицы для создания стабильных коллоидных систем очень важно оптимизировать взаимодействие между молекулами ЖК и поверхностными покрытиями наночастиц [8].

Данная работа направлена на получение композиционных материалов на основе нематического жидкого кристалла и квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных новыми, синтезированными кислотами, а именно: 2-(4"-гексил-2'-хлор-[1,1':4',1"-терфенил]-4-илокси)пропановая кислота (СТ1) и 6,6'-([1,1'-бинафталин]-2,2'-диилбис(окси)дигексановая кислота (СТ2). Хотелось бы отметить, что данные кислоты обладают оптической активностью и их использование в качестве допантов может позволить переводить нематический жидкий кристалл в холестерический. В качестве наночастиц выбраны известные своими хорошими фотолюминесцентными свойствами квантовые точки CdSe/ZnS, которые после синтеза в качестве органических лигандов-стабилизаторов имеют триоктилфосфин и олеиновую кислоту. Наличие функциональных карбоксильных групп у новых стабилизаторов СТ1 и СТ2 позволяет им напрямую взаимодействовать с катионами металлов на поверхности частиц, замещая олеиновую кислоту.

Выбор таких кислот-стабилизаторов СТ1 и СТ2 продиктован их хорошим сродством к нематической ЖК-матрице, в качестве которой была выбрана смесь, состоявшая преимущественно из производных 4-цианобифенила. Таким образом, использование КТ CdSe/ZnS, покрытых стабилизатором, который имеет хорошее сродство к самой ЖК-матрице, позволяет не только внедрять наночастицы в матрицу, но и добиваться их гомогенного распределения. Данный подход является очень перспективным направлением для создания материалов с широким спектром использования, поскольку позволяет объединять в одной системе как ЖК-свойства матрицы, так и оптические свойства наночастиц.

Эксперимент

Использованные в работе химические реактивы имели квалификацию «ч», «чда», «хч». Подготовку и очистку растворителей осуществляли путем перегонки.

Спектры ИК записывали на приборе IFS 66 об/с («Bruker») (30 сканирований, разрешение 1 см^{-1} , диапазон длин волн 400–4000 см^{-1}). Образцы готовили в виде тонких слоев, расположенных между двумя оптическими стеклами КВг.

Измерения ДСК проводили на приборе Mettler DSC 823E (Mettler Toledo, Швейцария) с использованием алюминиевых кювет при скорости нагрева $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере аргона.

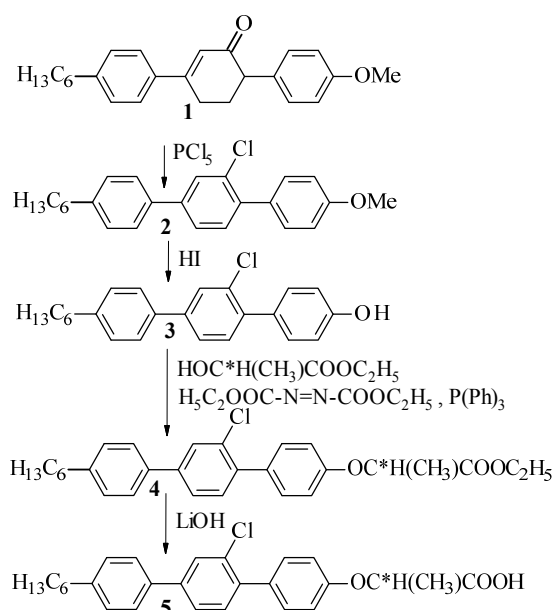
Спектры ЯМР были получены на Bruker Avance 400 и Agilent 400-MR при комнатной температуре.

Микрофотографии методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) были выполнены на микроскопе Полам Л-213 (Ломо, Санкт-Петербург, Россия), оснащенным термостолком FP82HT Hot Stage с модулем управления FP90 (Mettler Toledo, Швейцария) и камерой на базе CMOS-сенсора IMX269 (Sony, Япония). Флуоресцентная микроскопия выполнена на том же микроскопе, модифицированном заменой источника света на светодиод с длиной волны 365 нм и добавлением двух светофильтров: УФ-фильтра, отсекающего свет с длиной волны $>400 \text{ нм}$ (перед конденсером), и запирающего фильтра, отсекающего свет с длиной волны $<400 \text{ нм}$ (после образца).

Спектры селективного отражения при разных температурах получены на вышеупомянутом микроскопе Полам Л-213 через дополнительный вывод на оптоволокно, подключенное к спектрометру USB-2000 (*Ocean Optics*, США). Обработку спектров осуществляли с помощью программного обеспечения *SpectraSuite* (*Ocean Optics*, США) в режиме «*Transmission Measurement*».

Синтез (R)-2-(4''-гексил-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-илокси)пропановой кислоты (СТ1)

Конденсацией 4-метоксифенилацетона с гидрохлоридом 4-гексил-3-(*N,N*-диметиламино)пропиофенона получали 3-(4-гексилфенил)-6-(4-метоксифенил)циклогекс-2-енон (**1**). Последующей ароматизацией продукта конденсации (**1**) под действием пятихлористого фосфора, деалкилированием хлорарена (**2**) в кипящей уксусной кислоте в присутствии йодистоводородной кислоты, взаимодействием гидроксипроизводного (**3**) с оптически активным этиловым эфиром L-молочной кислоты в присутствии диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты и трифенилфосфина (реакция Мицунобу) получали этиловый эфир (*R*)-2-(4''-гексил-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-илокси)пропановой кислоты (**4**), который щелочным гидролизом в присутствии гидроксида лития в водном тетрагидрофуране превращали в оптически активную (*R*)-2-арилоксипропановую кислоту (**5**).



4''-Гексил-2'-хлор-4-метокси-[1,1':4',1''-терфенил] (**2**). Пентахлорид фосфора (39,3 ммоль) добавляли к перемешиваемому раствору 3-(4-гексилфенил)-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 выливают 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.

4''-Гексил-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ол (**3**). 4''-Гексил-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 кристаллизовали из смеси толуол-гептан.

Этиловый эфир (*R*)-2-(4''-гексил-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-илокси)пропановой кислоты (**4**). 0,5 ммоль 4''-гексил-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-ола (**3**), 0,6 ммоль этилового эфира L-молочной кислоты и 0,7 ммоль трифенилфосфина растворяли в 200 мл сухого ТГФ и охлаждали до 0 °С. Затем небольшими порциями при охлаждении добавляли 0,7 ммоль 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 %.

(*R*)-2-(4''-Гексил-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-илокси)пропановая кислота (**5**). 0,1 моль этилового эфира (*R*)-2-(4''-гексил-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-илокси)пропановой кислоты (**4**) 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. Выход 85 %. Т.пл. C1 – 82,2, C2 – 99,4 °С.

¹H ЯМР спектр (CDCl₃, δ): 7,68 (1H, д., *J* = 1,8 Гц, H^{3'}-Ar-орто-Cl), 7,51 (2H, д., *J* = 8,1 Гц, H^{2''}, H^{6''}-Ar-мета - Alk) 7,50 (1H, дд., *J* = 8,1 Гц, *J* = 1,5 Гц, H^{5'}-Ar-пара-Cl), 7,43 (2H, д., *J* = 8,6 Гц, H³, H⁵-Ar-мета-ОСН), 7,36 (1H, д., *J* = 8,1 Гц, H^{6'}-Ar-мета-Cl), 7,26 (2H, д., *J* = 8,3 Гц, H^{3''}, H^{5''}-Ar-орто-Alk), 6,97 (2H, д., *J* = 8,6 Гц, H², H⁶-Ar-орто-ООС), 4,86 (2H, кв., *J* = 6,8 Гц, О-СН(СН₃)СООН), 2,65 (2H, т., *J* = 7,7 Гц, СН₂-Ar), 1,71 (3H, д., *J* = 6,8 Гц, СН₃-СН), 1,65 (2H, квин., *J* = 7,0 Гц), 1,40-1,28 (6H, м.), 0,90 (3H, т., *J* = 6,9 Гц, СН₃-СН₂).

Синтез (S)-6,6'-[1,1'-бинафталин]-2,2'-диилбис(окси)дигексановой кислоты (СТ2)

а) На первом этапе получили диэтиловый эфир (*S*)-6,6'-[1,1'-бинафталин]-2,2'-диилбис(окси)дигексановой кислоты. Для этого (*S*)-1,1'-би-2-нафтол (0,01 моль) смешивали с этил-6-бромгексаноатом (0,023 моль) и 5,5 г K₂CO₃ и 0,16 г KI в 50 мл метилэтилкетона. Смесь кипятили 22 ч, охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду, после чего продукт дважды экстрагировали дихлорметаном. Объединенные органические слои промывали водой и сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент петролейный эфир-этилацетат).

б) Для того чтобы получить (*S*)-6,6'-[1,1'-бинафталин]-2,2'-диилбис(окси)дигексановую кислоту, диэтиловый эфир (*S*)-6,6'-[1,1'-бинафталин]-2,2'-диилбис(окси)дигексановой кислоты (0,005 моль) растворяли в смеси 30 мл ТГФ, 30 мл этилового спирта и 5 мл воды. Затем добавляли 0,015 моль LiOH и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, подкисляли до pH = 6. Продукт

экстрагировали дихлорметаном. Экстракт сушили безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент петролейный эфир-этилацетат: 7:1).

¹H ЯМР спектр (DMSO-*d*₆, δ) 11,93 (2H, с.); 8,02 (2H, д., *J* = 9,0 Гц.); 7,92 (2H, дд., *J* = 8,2; 1,3 Гц.); 7,55 (2H, д., *J* = 9,1 Гц.); 7,30 (2H, м., *J* = 8,1; 6,7; 1,2 Гц.); 7,20 (2H, м., *J* = 8,3; 6,7; 1,4 Гц.); 6,93 (2H, дд., *J* = 8,5; 1,1 Гц.); 4,01–3,86 (4H, м.); 1,95–1,82 (4H, м.); 1,41–1,25 (4H, м.); 1,18 (4H, м., *J* = 8,5; 6,8; 1,8 Гц.); 0,95–0,79 (4H, м.).

Синтез квантовых точек CdSe/ZnS

Квантовые точки CdSe/ZnS получены в результате одностадийного синтеза [9]. Приготовили два раствора: первый, содержащий 0,4 ммоль оксида кадмия, 4 ммоль ацетата цинка и 17,6 ммоль олеиновой кислоты в 20 мл 1-октадецена. Реакционную смесь постепенно нагревали при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона до полного растворения. В результате был получен раствор, содержащий олеаты кадмия и цинка. Смесь нагревали до 280 °С в инертной атмосфере и быстро вводили второй раствор, содержащий 0,4 ммоль селена и 4 ммоль серы, растворенных в 3 мл триоктилфосфина. Реакционную смесь выдерживали в течение 5 мин и быстро охлаждали до комнатной температуры. Очистку проводили путем переосаждения в ацетон, центрифугируя в течение 10 мин при 6000 об/мин. Для более полной очистки полученный осадок растворяли в толуоле и высаживали в ацетон (2 раза).

Замена олеиновой кислоты на поверхности КТ CdSe/ZnS на оптически активные кислоты СТ1 и СТ2

Замещение олеиновой кислоты на поверхности КТ CdSe/ZnS на оптически активную проводили в золе ТГФ следующим образом: раствор стабилизатора СТ1 или СТ2 объемом 1 мл, содержащий 0,1 г вещества, добавляли по каплям в золь КТ CdSe/ZnS объемом 0,5 мл с концентрацией 0,02 г/мл. Смесь перемешивали в течение трех дней, после чего проводили очистку путем трехкратного переосаждения в ацетон из золя в ТГФ (центрифугируя 5 мин при 6000 об/мин).

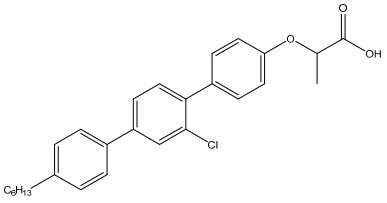
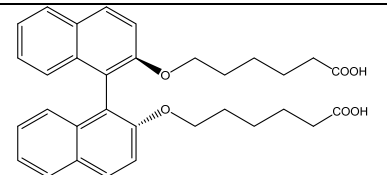
Результаты и их обсуждение

Поверхность квантовых точек (КТ) CdSe/ZnS, получаемых в результате синтеза, стабилизирована низкомолекулярными лигандами, а именно олеиновой кислотой и триоктилфосфином. Частицы имеют сферическую форму и средний размер неорганической части $4,5 \pm 0,5$ нм в диаметре. Квантовые точки, стабилизированные олеиновой кислотой, никак не взаимодействуют с жидко-

кристаллической (ЖК) матрицей, и при попытках их смешения происходит фазовое разделение. Поэтому для внедрения КТ проводили замену исходного стабилизатора на различные кислоты (табл. 1), которые имеют большее сродство с молекулами самой матрицы. Следует отметить, что новые кислоты-стабилизаторы сами по себе являются оптически активными. Величины удельного и молярного оптического вращения показаны в табл. 1.

Таблица 1. Структурные формулы, оптическая активность и термические характеристики кислот-стабилизаторов

Table 1. Structural formulas, optical activity and thermal characteristics of stabilizing acids

Шифр	Структурная формула	Удельное оптическое вращение $[\alpha]^{25}$, $\frac{\text{deg} \cdot \text{ml}}{\text{g} \cdot \text{dm}}$	Молярное оптическое вращение $[M]^{25}$, $\frac{\text{deg}}{M \cdot \text{dm}}$	Температуры и энтальпии фазовых переходов
СТ1		+23,51	+102,56	K_1 82,2 °С; K_2 99,4 °С 15,3 Дж/г; 21,7 Дж/г
СТ2		+43,74	+224,94	Стеклование: начало эффекта 14,55 °С средняя точка 17,29 °С конечная точка 20,35 °С 0,488 Дж/г

Результаты анализа ДСК кривых кислот-стабилизаторов показал, что СТ1 является кристаллическим соединением, имеющим два пика плавления – 82,2 и 99,4 °С, а СТ2 имеет аморфную структуру с температурой стеклования 17 °С.

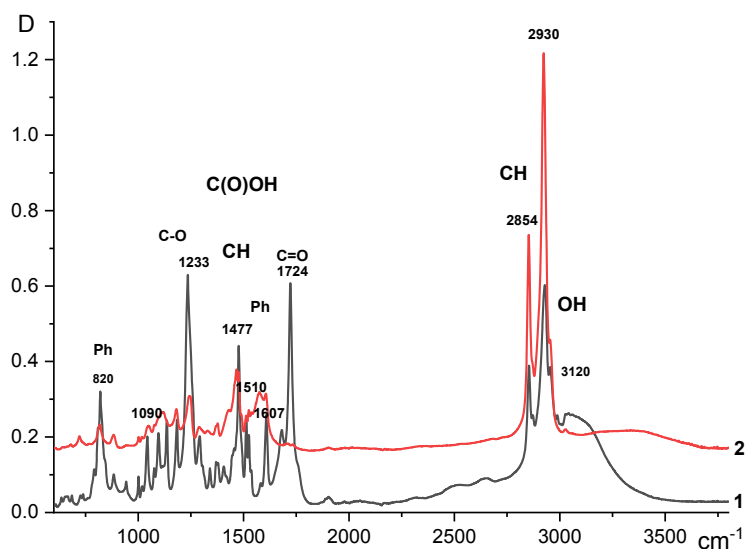
При проведении реакции замены стабилизатора на поверхности КТ CdSe/ZnS для смещения равновесия в сторону образования продукта и более полного замещения олеиновой кислоты оптически активные кислоты были взяты в десятикратном избытке. Факт наличия новых лигандов (СТ1 и СТ2) на поверхности частиц находит свое подтверждение данными ИК-спектроскопии (рис. 1).

На рисунке 1 представлены ИК-спектры хиральных кислот-стабилизаторов СТ1 (кривая 1, рис. 1, а) и СТ2 (кривая 1, рис. 1, б), которые хо-

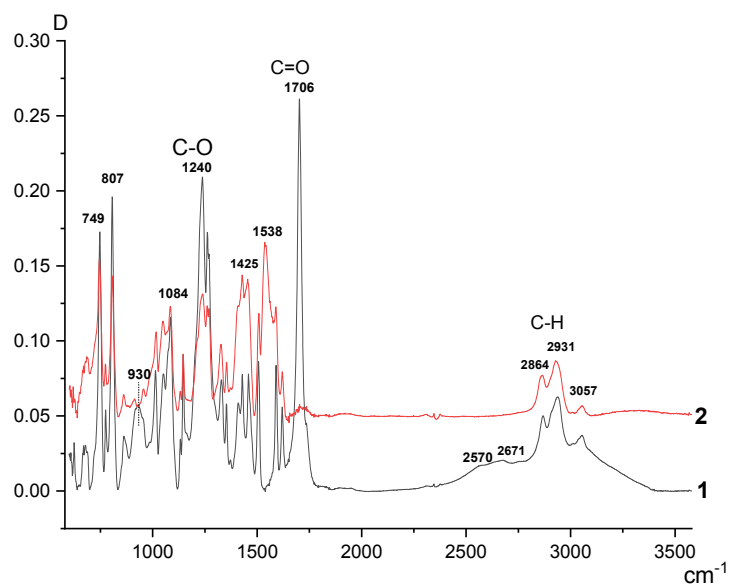
рошо отражают их структурные особенности, и соответствующих им композитов КТ CdSe/ZnS (кривая 2, рис. 1, а, б). В ИК-спектрах СТ1 присутствуют полосы, характеризующие ароматические кольца, карбоксильные группы и простые эфирные связи Ph-O-CH₂- (интенсивные полосы в области 1250–1000 см⁻¹). Цепочки из пяти метиленовых групп в структуре СТ1 характеризуются интенсивными полосами в области 2870–2960 см⁻¹ и 1477 см⁻¹. Что касается СТ2, то из рис. 1, б (кривая 1) следует наличие замещенного нафталинового кольца, что подтверждается полосами 3057 см⁻¹ (CH), 1620, 1593, 1506 см⁻¹ (C-C), 807, 749 см⁻¹ (CCH). Присутствие алкильных групп (CH₂) подтверждается полосами: 2931, 2864 см⁻¹ (CH), 1460, 1431 см⁻¹ (CCH). Присутствие простых эфирных связей

C(Ar)-O подтверждают интенсивные полосы в области 1240 см^{-1} и C(Alk)-O- полосы средней интенсивности в области 1080 см^{-1} . Очень интенсивная полоса 1706 см^{-1} и полоса 930 см^{-1} характери-

зуют карбоксильную группу $-\text{C}(\text{O})\text{OH}-$, которая частично ассоциирована в димер, поскольку есть слабые полосы 2671 и 2570 см^{-1} .



a



b

Рис. 1. ИК-спектры хиральных кислот CT1 (кривая 1, a) и CT2 (кривая 1, б) и квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных этими кислотами (кривая 2, a и 2, б, соответственно)

Fig. 1. IR spectra of chiral acids CT1 (curve 1, a) and CT2 (curve 1, b) and CdSe/ZnS quantum dots stabilized by these acids (curve 2, a and 2, b, respectively)

Что касается КТ CdSe/ZnS, стабилизированных СТ1 и СТ2, то по данным ИК-спектроскопии, представленным в виде кривой 2 на рис. 1, а, б, видно, что в обоих образцах произошло связывание карбоксильной группы оптически активной кислоты с поверхностью наночастицы. В случае СТ1 осталась небольшая доля олеиновой кислоты, связанной с КТ. Этот вывод сделан на основании анализа относительных интенсивностей полос 2930 см^{-1} / 820 см^{-1} . Не связанных с КТ карбоксильных групп ни олеиновой, ни оптически активных кислот нет, что следует из отсутствия интенсивных полос в области выше 1700 см^{-1} спектров КТ CdSe/ZnS (рис. 1, а кривая 2). В спектре продукта взаимодействия КТ CdSe/ZnS и СТ2 также исчезают все полосы, характеризующие концевую карбоксилатную группу, и возникают новые полосы 1538 и 1425 см^{-1} , характерные для карбоксилат-иона.

Предварительный анализ взаимодействия кислот СТ1 и СТ2 в чистом виде с ЖК-матрицей позволил оценить их возможность применения в качестве стабилизаторов при внедрении КТ. Для оптически активных кислот и квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных ими, в качестве матрицы была выбрана нематическая смесь, состоящая в основном из производных 4-цианобифенила,

состав которой представлен в табл. 2. Она известна тем, что дает довольно широкую область нематической мезофазы с температурой изотропизации 64 °C .

Таблица 2. Состав нематической жидкокристаллической матрицы (НМ)

Table 2. Composition of the liquid crystal nematic matrix (NM)

Состав нематической матрицы	мас. %
4'-пентил-4-цианобифенил	48,5
4'-пропокси-4-цианобифенил	18,2
4'-амилокси-4-цианобифенил	17,0
4-этоксифениловый эфир <i>транс</i> -4-бутилциклогексанкарбоновой кислоты	10,0
4-циано-4'-дифениловый эфир <i>транс</i> -4-бутилциклогексанкарбоновой кислоты	6,3

Добавление оптически активной кислоты СТ1 в нематическую ЖК-матрицу (НМ) приводит к уменьшению температуры изотропизации смеси (рис. 2).

Что касается влияния оптически активной кислоты на ЖК-текстуры, то при концентрации добавки $5,0$ мас. % появляется характерная для холестерика текстура отпечатков пальцев (рис. 3).

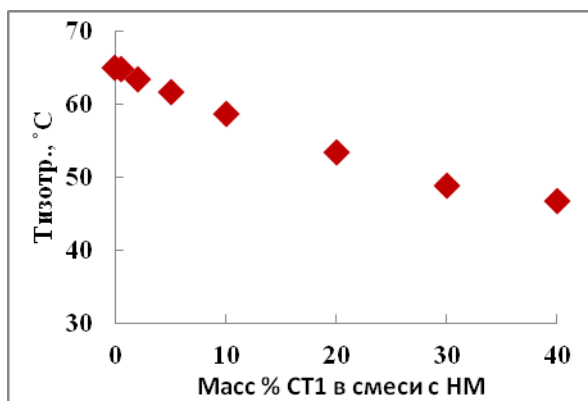


Рис. 2. Зависимость температуры изотропизации нематической матрицы (НМ) от концентрации добавки оптически активной кислоты СТ1

Fig. 2. Dependence of isotropization temperature of nematic matrix (NM) on the concentration of optically active acid CT1

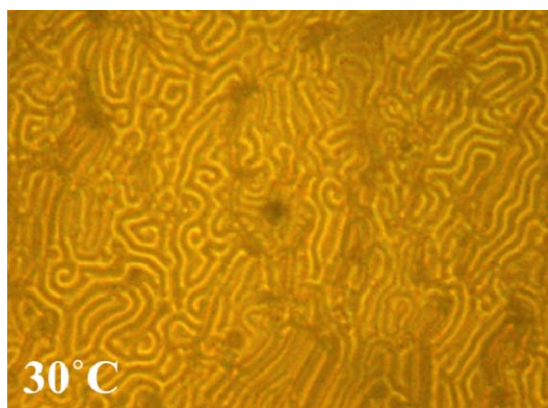


Рис. 3. Микрофотография текстуры нематической матрицы с добавкой 5,0 мас. % СТ1

Fig. 3. Texture microphotograph of nematic matrix doped with 5.0 wt. % of CT1

По мере увеличения содержания добавки СТ1 в смеси на спектрах пропускания света начинает появляться пик, который можно интерпретировать как селективное отражение. Примечательно, что пик селективного отражения для смеси наблюдается в области концентраций СТ1 от 20 до 40 мас. %. Причем с ростом концентрации положение пика проходит весь диапазон от ближнего ИК- до ближнего УФ-света (900–400 нм). Это указывает на более сильное закручивание спирали холестерика по мере роста доли добавки в смеси (рис. 4).

При добавлении в нематическую ЖК-матрицу квантовых точек, стабилизированных СТ1, обнаружено, что при 30 °С КТ расположены в матрице в виде небольших агрегатов размером до 5 мкм, как показано на примере смеси с 5,0 мас. % наночастиц (рис. 5, а).

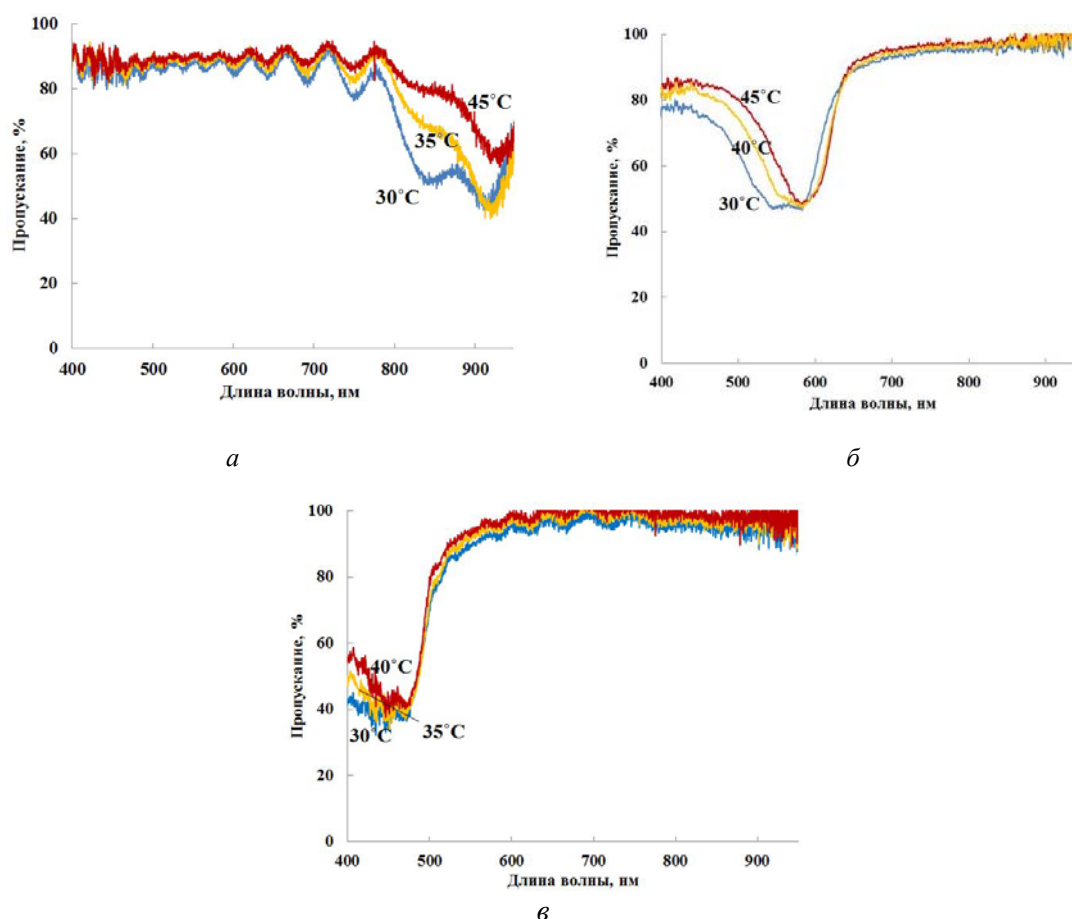


Рис. 4. Селективное отражение НМ, содержащей 20 (а), 30 (б) и 40 (в) мас. % СТ1

Fig. 4. Selective reflection of NM containing (a) 20, (b) 30, and (c) 40 wt. % of CT1

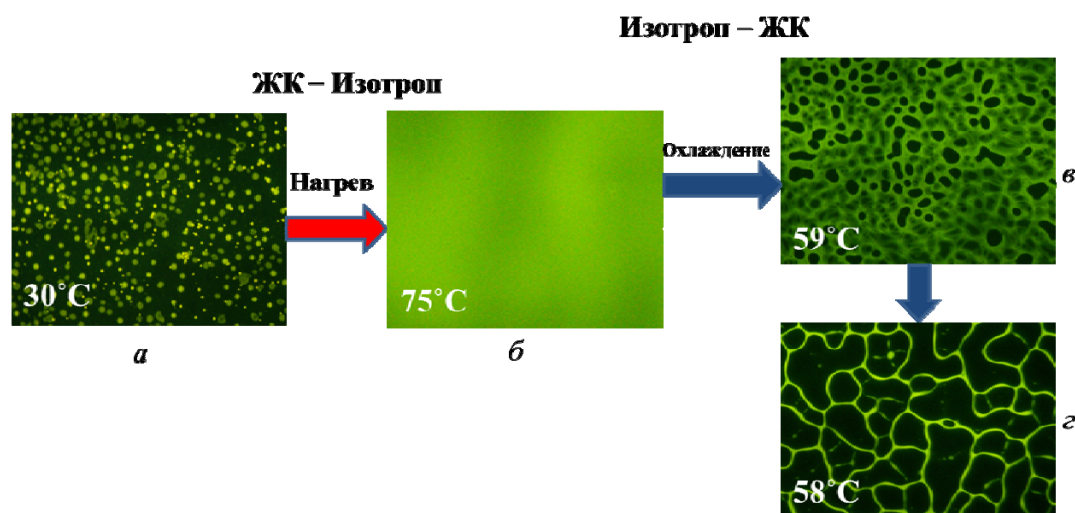


Рис. 5. Микрофотографии смеси нематической ЖК-матрицы с добавкой КТ CdSe/ZnS-CT1 (5,0 мас. %) (Флуоресцентный микроскоп). Зеленым показана люминесценция КТ

Fig. 5. Microphotographs of nematic LC matrix doped with 5.0 wt. % of CdSe/ZnS-CT1 QDs (Fluorescence microscope). Green color shows QD luminescence

При дальнейшем нагревании при переходе в изотропную фазу КТ гомогенно распределяются по всему объему матрицы (рис. 5, б). При охлаждении и возвращении в ЖК-состояние происходит разделение КТ и ЖК-матрицы на отдельные фазы (рис. 5, в, г). Если в эту систему добавить стабилизатор СТ1 в чистом виде (рис. 6, а), то после нагревания выше температуры изотропизации смеси (рис. 6, б) также наблюдается гомогенизация

КТ, но при охлаждении и переходе из изотропного состояния в ЖК никакого разделения на отдельные фазы не наблюдается, а КТ расположены равномерно по всему объему матрицы, даже при температуре, близкой к комнатной (рис. 6, в).

При добавлении кислоты СТ2 происходит уменьшение температуры изотропизации ЖК-смеси, как видно на кривых ДСК (рис. 7).

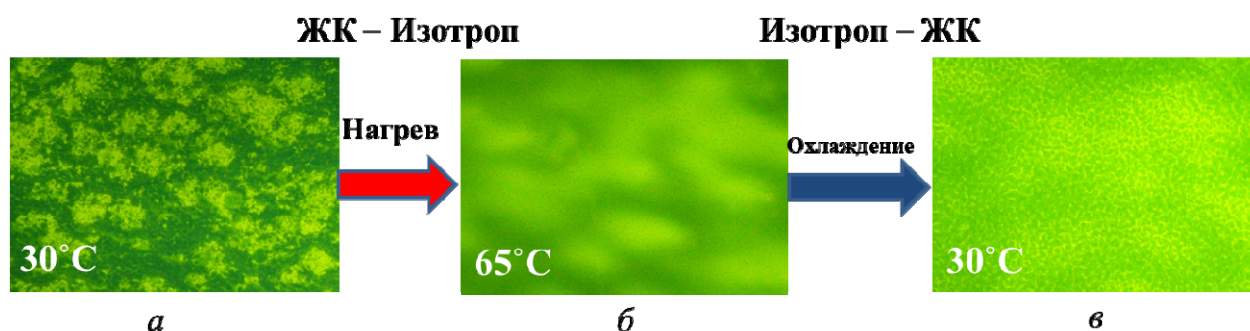


Рис. 6. Микрофотографии нематической ЖК-матрицы с добавкой 5,0 мас. % КТ CdSe/ZnS-CT1 и 30 мас. % СТ1 (Флуоресцентный микроскоп). Зеленым показана люминесценция КТ

Fig. 6. Microphotographs of nematic LC matrix doped with 5.0 wt. % of CdSe/ZnS-CT1 QDs and 30 wt. % of CT1 (Fluorescence microscope). Green color shows QD luminescence

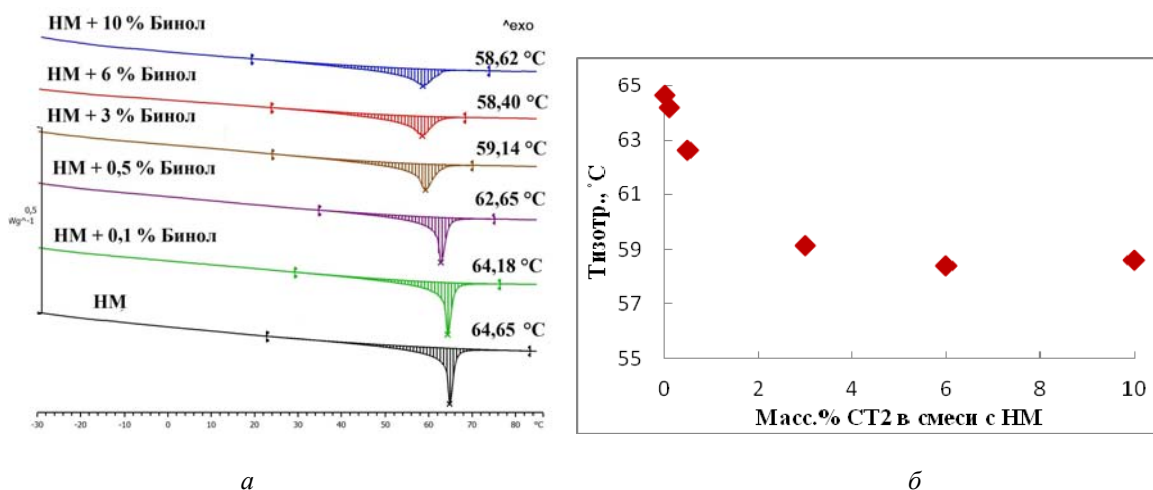


Рис. 7. ДСК кривые нематической ЖК-матрицы (НМ) и ее смесей с добавкой СТ2 (а); зависимость температуры изотропизации НМ от концентрации добавки СТ2 (б)

Fig. 7. DSC curves of the nematic LC matrix (NM) and its mixtures with CT2 (a); the dependence of isotropization temperature of NM on the concentration of CT2 (b)

Микрофотографии смеси НМ с СТ2, полученные с помощью оптического микроскопа, свидетельствуют о том, что даже при очень малом количестве добавки, а именно 0,5 мас. %, уже наблюдаются характерные холестерические текстуры (рис. 8, а). Переход ЖК из нематика в холес-

терик наблюдается во всей серии, при любых концентрациях добавки. Но при 6,0 мас. % и выше уже наблюдается избыток добавки (рис. 8, с), который проявляется в виде фазового расслоения и черных областей.

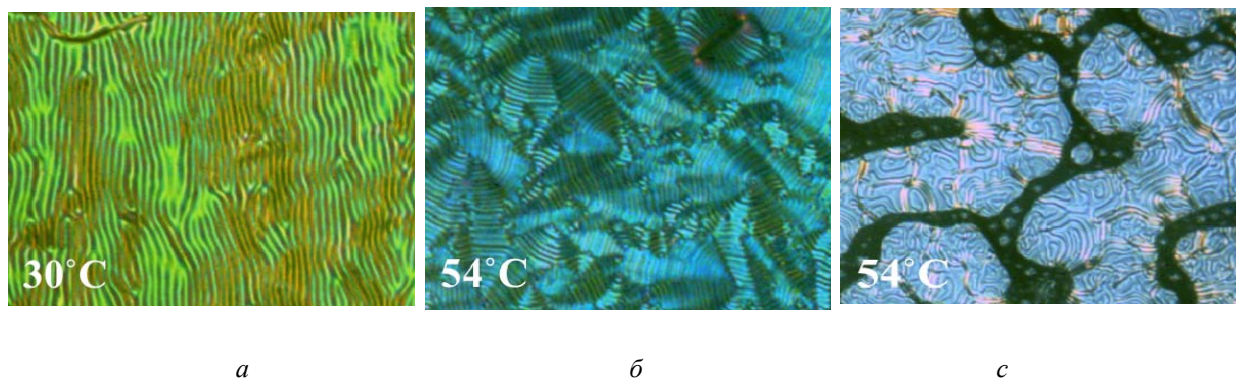


Рис. 8. Микрофотографии нематической ЖК-матрицы с добавкой СТ2: 0,5 мас. % (а), 3,0 мас. % (б) и 6,0 мас. % (с)

Fig. 8. Microphotographs of nematic LC matrix doped with CT2: 0.5 wt. % (a), 3.0 wt. % (b) и 6.0 wt. % (c)

При добавлении 0,5 мас. % КТ CdSe/ZnS, стабилизированных СТ2 в смесь ЖК-матрицы с 3,0 % СТ2, на микрофотографиях, полученных на флуоресцентном микроскопе (рис. 9), по люминесценции КТ видно, что наночастицы расположены как равномерно по всему образцу, так и образуют небольшие (размером до 5 мкм) агрегаты. В целом можно сделать вывод, что использование кислоты СТ2 в качестве стабилизатора позволяет внедрить КТ в ЖК-матрицу.

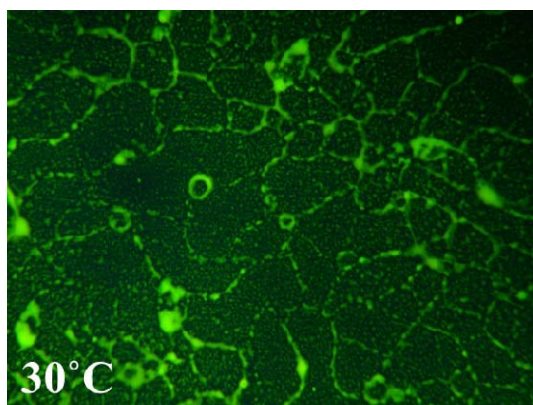


Рис. 9. Микрофотография нематической ЖК-матрицы с добавкой СТ2 (3,0 мас. %) и КТ CdSe/ZnS, стабилизированных СТ2, (0,5 мас. %), полученная с помощью флуоресцентного микроскопа. Зеленым показана люминесценция КТ CdSe/ZnS

Fig. 9. Fluorescence microscopy microphotograph of nematic LC matrix doped with 3.0 wt. % of CT2 and 0.5 wt. % of CdSe/ZnS QDs stabilized with CT2. Green color shows the luminescence of CdSe/ZnS QDs

Таким образом, можно заключить, что замена стабилизатора на поверхности КТ CdSe/ZnS на молекулы, имеющие хорошее сродство к ЖК-матрице, способствует внедрению наночастиц. В некоторых случаях удается добиться полностью гомогенного распределения КТ по всему объему матрицы при температуре выше изотропизации смеси.

Выводы

Показана возможность использования новых кислот-стабилизаторов СТ1 и СТ2 как лигандов на поверхности наночастиц, способствующих введению наночастиц в жидкокристаллическую матрицу. Добавление стабилизатора КТ в смеси ЖК-

матрицы и наночастиц приводит к более однородному распределению и предотвращает фазовое разделение КТ и матрицы.

Планируется расширить диапазон соединений, которые могут выступать в роли стабилизаторов КТ, обеспечивающих внедрение наночастиц в различные матрицы. Новые результаты должны способствовать пониманию природы данных материалов и в дальнейшем их практическому применению.

Благодарность: работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the State task of the A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS)

Список источников / References

1. Kinkeada B., Hegmann T. Effects of size, capping agent, and concentration of CdSe and CdTe quantum dots doped into a nematic liquid crystal on the optical and electro-optic properties of the final colloidal liquid crystal mixture. *Mater. Chem.*, 2010, **20** (3), 448–458. DOI: 10.1039/B911641A.
2. Mirzaei J., Reznikov M., Hegmann T. Quantum dots as liquid crystal dopants. *Mater. Chem.*, 2012, **22** (42), 22350–22365. DOI: 10.1039/c2jm33274d.
3. Rodarte A., Pandolfi R.J., Ghosh S., Hirst L.S. Quantum dot/liquid crystal composite materials: Self-assembly driven by liquid crystal phase transition templating. *Mater. Chem. C*, 2013, **1** (35), 5527–5532. DOI: 10.1039/C3TC31043D.
4. Rodarte A.L., Nuno Z.S., Cao B.H., Pandolfi R.J., Quint M.T., Ghosh S., Hein J.E., Hirst L.S. Tuning quantum-dot organization in liquid crystals for robust photonic applications. *ChemPhysChem.*, 2014, **15** (7), 1413–1421. DOI: 10.1002/cphc.201301007.
5. Morris S.M., Gardiner D.J., Hands P.J.W., Qasim M.M., Wilkinson T.D., White I.H., Coles H.J. Electrically switchable random to photonic band-edge laser emission in chiral nematic liquid crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100** (7), 071110. DOI: 10.1063/1.3684804.
6. Hirst L.S., Kirchoff J.H., Inman R.H., Ghosh S. Quantum dot self-assembly in liquid crystal media. *Emerging Liq. Cryst. Technol. V*, 2010, **7618**, 76180f-1. DOI: 10.1117/12.848195.
7. Qi H., Hegmann T. Formation of periodic stripe patterns in nematic liquid crystals doped with functionalized gold nanoparticles. *Mater. Chem.*, 2006, **16** (43), 4197–4205. DOI: 10.1039/B611501B.

8. Prodanov M.F., Pogorelova N.V., Kryshtal A.P., Klymchenko A.S., Mely Y., Semynozhenko V.P., Krivoshey A.I., Reznikov Y.A., Yarmolenko S.N., Goodby J.W., Vashchenko V.V. Thermodynamically stable dispersions of quantum dots in a nematic liquid crystal. *Langmuir*, 2013, **29** (30), 9301–9309. DOI:10.1021/la401475b.
9. Karpov O.N., Bondarenko G.N., Merekalov 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. Interface*, 2021, **13** (30), 36190–36200. DOI:10.1021/acsmi.1c10315.
- ²Derikov Ya. I. – analysis on an optical and fluorescent microscope.
- ³Finko A. V. – analysis of CT1 and CT2 structures by NMR spectroscopy.
- ⁴Savel'ev A. I. – synthesis of 6,6'-([1,1'-binaphthalene]-2,2'-diylbis(oxy)dihexanoic acid (CT2).
- ⁵Mikhale'nik S. G. – production of intermediate products for the production of chiral acids (CT1) and (CT2).
- ⁶Kuzmenok N. M. – synthesis of 2-(4''-hexyl-2'-chloro-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yloxy)propanoic acid (CT1).
- ⁷Bezborodov V. S. – development of methods for the synthesis of chiral acids (CT1) and (CT2).
- ⁸Talroze R. V. – work planning and analysis of the results.

Вклад авторов:

¹Карпов О.Н. – синтез квантовых точек CdSe/ZnS, композитов и смесей на их основе с CT1 и CT2.

²Дериков Я. И. – анализ на оптическом и люминесцентном микроскопе.

³Финько А. В. – анализ структур CT1 и CT2 методом ЯМР спектроскопии.

⁴Савельев А. И. – синтез 6,6'-([1,1'-бинафталин]-2,2'-диилбис(окси)дигексановой кислоты (CT2).

⁵Михалёнок С. Г. – наработка полупродуктов получения хиральных кислот (CT1) и (CT2).

⁶Кузьменок Н. М. – синтез 2-(4''-гексил-2'-хлор-[1,1':4',1''-терфенил]-4-илокси)пропановой кислоты (CT1).

⁷Безбородов В. С. – разработка методов синтеза хиральных кислот (CT1) и (CT2).

⁸Тальрозе Р. В. – планирование работы и анализ полученных результатов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹Orcid – 0000-0002-7314-7885

²Orcid – 0000-0001-6944-5700

³Orcid – 0000-0002-1334-9485

⁴Orcid – 0009-0009-0446-2409

⁵Orcid – 0000-0002-7433-9889

⁶Orcid – 0009-0008-2408-9536

⁷Orcid – 0000-0003-1903-7957

⁸Orcid – 0000-0002-9151-5493

Contribution of the authors:

¹Karpov O. N. – synthesis of CdSe/ZnS quantum dots, composites and mixtures based on them with CT1 and CT2.

Поступила 26.05.2023, одобрена 19.06.2023, принята 26.06.2023

Received 26.05.2023, approved 19.06.2023, accepted 26.06.2023