

**СИНТЕЗ НОВЫХ МЕТАЛЛОМЕЗОГЕНОВ НА ОСНОВЕ 3-КЕТОЭФИРОВ.**В. Н. Ковганко\*<sup>1</sup>, Н. Н. Ковганко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13-а  
e-mail: [utkauhanka@tut.by](mailto:utkauhanka@tut.by)

<sup>2</sup>Белорусский государственный медицинский университет,  
220116, г. Минск, пр. Дзержинского, 83

*Ацилированием ацетоуксусного эфира хлорангидридом 4-ацетоксибензойной кислоты, последующим расщеплением ароилацетоуксусного эфира и гидролизом ацетатной защитной группы получен этиловый эфир 3-(4-гидроксифенил)-3-кетопропионовой кислоты. Дальнейшей этерификацией фенольной группы 4-алкоксибензойными кислотами синтезированы мезогенные 3-арил-3-кетозэфиры, на основе которых получены металломезогенные комплексы меди (II).*

**Введение.**

Среди множества типов жидкокристаллических соединений принято выделять особый класс мезоморфных металлокомплексов, который называют металломезогенами [1-4]. Интенсивные исследования по синтезу и изучению свойств металломезогенов проводятся на протяжении последних 20 лет. Это связано с тем, что особые физико-химические свойства металломезогенов позволяют проводить различные фундаментальные исследования жидкокристаллического состояния вещества. Однако в последнее время все больше проводится работ по поиску возможностей практического применения металломезогенов. Например, металломезогены предложено использовать в качестве компонентов для изготовления оптических стекол с заданными свойствами [4], в качестве компонентов жидкокристаллических смесей для люминисцентных дисплеев [5], стационарной фазы в газовой хроматографии [6, 7].

Для получения металломезогенов в качестве лигандов чаще всего используют различные 1,3-дифункциональные органические соединения [1-3]. Например, хорошо известными лигандами при получении координационных мезоморфных соединений являются 1,3-дикетоны [1-5, 8, 9].

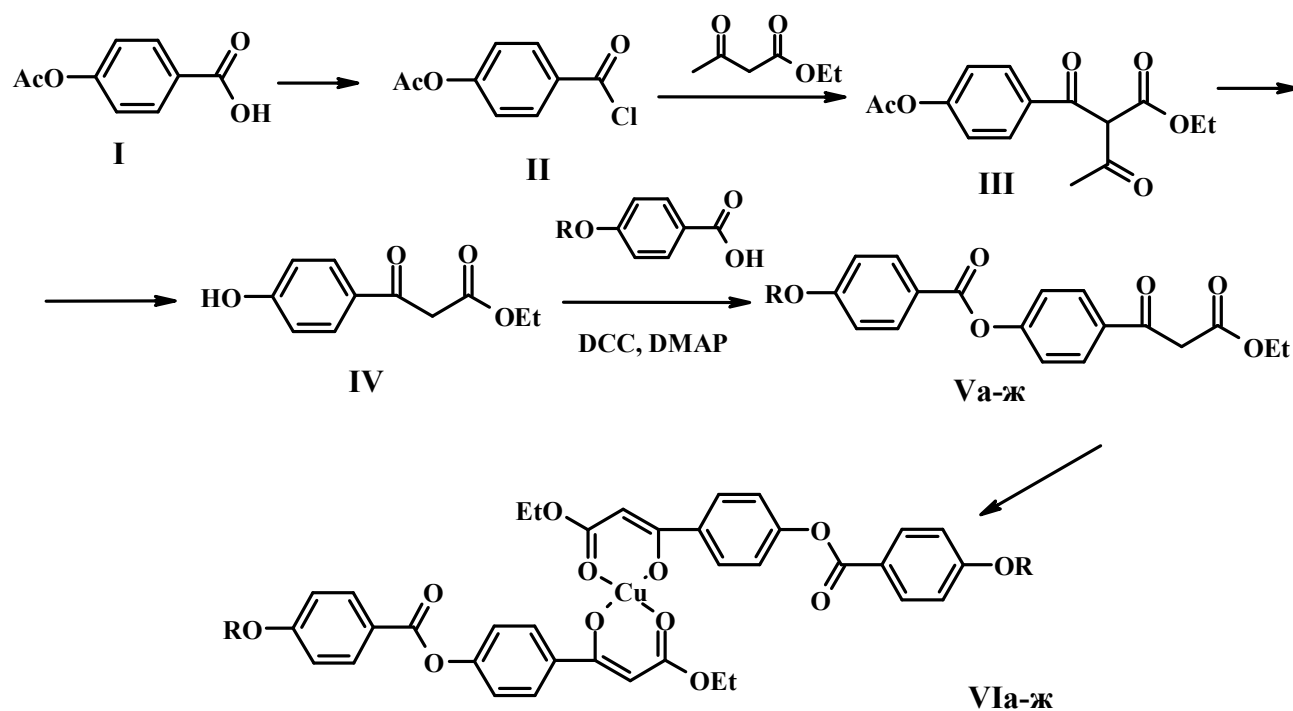
При проведении целенаправленных исследований по синтезу металломезогенных комплексов [10-12] и анализе литературных данных наше внимание привлекло то обстоятельство, что в настоящее время неизвестны металломезогены на основе 3-кетозэфиров. Эти вещества структурно близки к 1,3-дикетонам, которые широко используются в качестве лигандов при получении металломезогенов. На наш взгляд, логичным является предположение, что на основе 3-кетозэфиров возможно получить новые типы металломезогенов.

Для проверки этого предположения нами ранее получены гомологичные 3-(4-алкоксифенил)-3-кетопропионаты, 3-(4'-пентилбифенил)-3-кетопропионат, а также соответствующие комплексы меди (II) на основе синтезированных 3-арил-3-кетозэфиров [13, 14]. При определении температур фазовых переходов синтезированных металлокомплексов было установлено, что данные соединения не обладают жидкокристаллическими свойствами [14]. Отсутствие жидкокристаллических свойств у синтезированных ранее комплексов, скорее всего, связано с недостаточным числом циклов в жестком остове молекул этих соединений.

Для увеличения числа циклов в жестком остове мезогенных 3-кетозэфиров, по нашему мнению, наилучшим представляется синтезировать 3-(4-бензоилоксифенил)-3-кетопропионаты. В соединениях указанного типа бензольные циклы связаны мостиковой сложноэфирной группой. Известно, что наличие мостиковых групп в жестком остове молекул металломезогенов позволяет расширить температурные пределы существования мезофазы. Это обстоятельство было установлено для многих типов металломезогенных комплексов, полученных на основе 1,3-дикарбонильных хелатирующих лигандов [1-3, 10]. Поэтому одновременное увеличение числа циклов и введение мостиковых групп в мезогенные 3-кетозэфиры, на наш взгляд, может улучшить мезоморфные свойства соответствующих металлокомплексов.

## Синтез металломезогенов.

Для синтеза металломезогенных комплексов на основе 3-арил-3-кетозэфиров с мостиковыми группами в жестком остове необходимым представлялось получить соединение (IV) со свободной фенольной группой. В качестве исходного соединения нами использована 4-ацетоксибензойная кислота (I). На первой стадии синтеза кислота (I) под действием тионилхлорида превращена в хлорангидрид (II). Это соединение без очистки использовали для ацилирования ацетоуксусного эфира. Реакцию проводили в присутствии хлорида магния и пиридина [15]. Образовавшийся бензоилацетоуксусный эфир (III) подвергнут расщеплению под действием водного раствора аммиака в присутствии хлорида аммония. В данных условиях происходит не только расщепление по Хундиккеру, но и гидролиз ацетатной защитной группы. В результате проведенной последовательности операций с суммарным выходом 32% получен 3-арил-3-кетозэфир (IV) со свободной фенольной группой.



Строение соединения (IV) доказано по данным спектров. В УФ спектре этого вещества наблюдается максимум поглощения при 283 нм. Этот максимум соответствует поглощению замещенного ароматического цикла. В ИК спектре этого соединения присутствуют интенсивные полосы колебаний связи О-Н в области 3000-3600

см<sup>-1</sup>. Это подтверждает, что при взаимодействии с водным аммиаком происходит снятие ацетатной защитной группы. При этом в области колебаний карбонильной группы присутствуют две интенсивные полосы при 1736 и 1673 см<sup>-1</sup>, что соответствует двум С=О группам кетоэфира (IV). В условиях расщепления по Хундиккеру происходит гидролиз эфира фенола, а эфир 3-кетокислоты не затрагивается. Это подтверждается тем, что в спектре ПМР кетоэфира (IV) отсутствует трехпротонный синглет ацетильной группы. В то же время сигналы протонов этоксигруппы этилового эфира в спектре ПМР присутствуют: триплет при δ 1.19 м.д. и квартет при δ 4.12 м.д.

В спектре ПМР соединения (IV) присутствуют дублеты протонов ароматического цикла и двухпротонный синглет С<sup>2</sup>Н<sub>2</sub> группы при δ 3.00 м.д. Это подтверждает, что вещество (IV) является 3-арил-3-кетоэфиром.

Далее этерификацией фенола (IV) 4-алкоксибензойными кислотами в присутствии дициклогексилкарбодиимида и диметиламинопиридина синтезирован ряд сложных эфиров (Va-ж).

Строение бензоатов (Va-ж) подтверждено данными спектров. Так, в ИК спектрах всех эфиров отсутствуют характерные полосы колебаний связи О-Н. Кроме того, в ИК спектрах гомологичных сложных эфиров присутствуют три интенсивные полосы в характеристической области колебаний С=О групп. Для соединения (Va) частоты этих колебаний составляют 1730, 1689 и 1627 см<sup>-1</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С бензоатов (Va-ж) присутствуют сигналы 3-арил-3-кетоэфирного фрагмента, а также карбоксилатного остатков (см. таблицу 1). При этом, судя по данным спектров ЯМР <sup>1</sup>Н, соединения (Va-ж) находятся в виде смеси таутомеров с преобладанием кетонной формы (4:1). Так, для енольной формы соединений (Va-ж) в спектре характерен синглет винильного протона С<sup>2</sup>Н при δ 5.82 м.д. и уширенный синглет протона ОН группы при δ 12.65 м.д.

При получении металломезогенов на основе 1,3-дифункциональных лигандов чаще всего используют процесс комплексообразования с двухвалентными металлами, способными образовывать плоские квадратные комплексы. Такая координация обеспечивает планарность хелатного узла, что является важным для получения ве-

ществ с жидкокристаллическими свойствами [1, 10, 11]. В качестве комплексообразователей в металломезогенах на основе 1,3-дифункциональных лигандов предложено использовать ионы меди (II), никеля (II), палладия (II) и других металлов [1-10].

Так, взаимодействием  $\beta$ -кетоефиров (Va-ж) с ацетатом меди (II) синтезированы мезогенные комплексы (VIa-ж), содержащие мостиковые сложноэфирные группы в жестком остове молекул.

Полученные комплексы (VIa-ж) представляют собой кристаллические темно-зеленые вещества, которые хорошо растворимы в бензоле, хлороформе, этилацетате и плохо растворимы в спиртах. Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и УФ спектров, а также данными элементного анализа (таблица 2).

В УФ области спектров поглощения комплексов (VIa-ж) присутствует максимум поглощения при 270-277 нм. Величины максимумов поглощения для данных полос практически не отличаются от соответствующих значений максимумов поглощения в спектрах исходных  $\beta$ -кетоефиров (Va-ж). Вероятнее всего, данные полосы поглощения в спектрах комплексов (VIa-ж) соответствуют поглощению ароматического фрагмента лиганда.

В ИК спектрах соединений (VIa-ж) присутствуют полосы валентных колебаний C=O связи бензоата при 1730-1720  $\text{см}^{-1}$ . Сопряженной системе связей хелатного цикла в ИК спектрах соединений (VIa-ж) соответствует ряд интенсивных полос в области 1600-1460  $\text{см}^{-1}$ . Среди других хорошо идентифицируемых полос характеристических колебаний в ИК спектрах хелатов (VIa-ж) можно указать, например, полосы колебаний связей C-H ароматических циклов и алкильных заместителей в области 3100-2850  $\text{см}^{-1}$ , а также связей C-O при 1260-1160  $\text{см}^{-1}$ . При синтезе, выделении и подготовке аналитических образцов комплексов меди (II) (VIa-ж) нами использовались вода и различные спирты. Известно [16, 17], что эти вещества могут входить в состав комплексных соединений. В ИК спектрах синтезированных соединений (VIa-ж) отсутствуют интенсивные полосы поглощения связей O-H, что указывает на отсутствие в комплексах (VIa-ж) координированных воды и спиртов. Эти

данные согласуются с данными элементного анализа, в ходе которого сжиганием образцов установлено процентное содержание меди в полученных веществах (VIa-ж).

### **Мезоморфные свойства синтезированных соединений.**

Исследование фазовых переходов синтезированных соединений показало, что для  $\beta$ -кетозэфиров (Va-ж) характерен мезоморфизм. При этом данные соединения в основном образуют монотропные смектические фазы. Для соединения (Ve) обнаружена термотропная смектическая фаза А. У бензоата (Va) обнаружена монотропная нематическая фаза. Образование мезофаз двухкольчатыми мезогенами с различными 1,3-дифункциональными группировками обнаруживалось и ранее [18, 19]. При этом стабилизация жидкокристаллического состояния у таких веществ, скорее всего, обусловлена образованием дополнительного квази-цикла за счет 1,3-дифункциональной группы [18, 19].

При изучении фазовых переходов синтезированных хелатных комплексов (VIa-ж) было установлено, что для соединений (VIa,б) характерны только переходы в изотропную жидкую фазу. Увеличение числа атомов углерода в алкоксильной цепи мезогенных молекул привело к стабилизации жидкокристаллического состояния у комплексов (VIв-ж). При этом для этих соединений характерно образование нематической фазы. Это обстоятельство достаточно важно, так как большинство известных каломитных металломезогенов характеризуются смектическим мезоморфизмом [1-3], что во многом ограничивает области их применения.

Как указывалось выше комплексы меди (II) с 3-(4-алкоксифенил)-3-кетозэфирами и 3-(4-пентилбифенил)-3-кетозэфиром [14] не образуют жидкокристаллической фазы. Введение дополнительного бензольного цикла и мостиковой сложноэфирной группы в жесткий остов молекул увеличивает мезогенность хелатирующих 3-кетозэфиров (VIв-ж), что положительно сказывается на мезоморфных свойствах соответствующих металлокомплексов.

Таким образом, установлено, что мезогенные 3-кетозэфиры могут быть использованы в качестве хелатирующих лигандов при получении металломезогенов.

### **Экспериментальная часть.**

ИК спектры в области 400-4000 см<sup>-1</sup> записаны в таблетках бромида калия на ИК-Фурье спектрометре Nexus (Nicolet), УФ спектры – в этаноле на спектрофотометре Specord M500. Спектры ЯМР записаны на приборе Bruker Avance 500 (рабочая частота 500.13 МГц для <sup>1</sup>H и 125.75 МГц для <sup>13</sup>C) в растворах в дейтеродиоксане. Химические сдвиги приведены относительно ТМС как внутреннего стандарта. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали с помощью пластин Kieselgel 60 F<sub>254</sub> фирмы Merck. Температуры плавления и фазовых переходов определены на нагревательном столике, соединенном с поляризационным микроскопом. Определение типа мезофазы проводили путем сравнения наблюдаемой текстуры с соответствующими эталонами [20].

**Этиловый эфир 3-(4-гидроксифенил)-3-кетопропионовой кислоты (IV).** К гетерогенной смеси 12.10 г (0.127 моль) хлорида магния и 14.6 мл (0.115 моль) ацетоуксусного эфира в 270 мл метиленхлорида при охлаждении до 5°C и интенсивном перемешивании прибавили по каплям 10.0 мл пиридина. Полученную реакционную смесь перемешивали при охлаждении в бане со льдом 40 мин. Затем прибавили по каплям раствор хлорангидрида (II) (получен из 20.67 г (0.115 моль) 4-ацетилоксибензойной кислоты (I) и избытка тионилхлорида) в 40 мл метиленхлорида. Реакционную смесь перемешивали в течение 2.5 ч при охлаждении в бане со льдом, после чего оставили на ночь при комнатной температуре. Затем разбавили 250 мл воды. Отделили органический слой, водный слой дополнительно экстрагировали метиленхлоридом. Объединенные органические экстракты промыли водой. Метиленхлорид отогнали при пониженном давлении. Остаток, содержащий ароил-ацетоуксусный эфир (III), растворили в 100 мл этанола. К полученному раствору добавили 30 мл воды, 30 мл 25% раствора аммиака и 8.06 г (0.151 моль) хлорида аммония. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 4 ч, после чего последовательно обработали 30 мл концентрированной соляной кислоты и 100 мл воды. Органические вещества многократно экстрагировали толуолом. Толуольный раствор промыли водой, а затем пропустили через колонку с оксидом алюминия. Элюируя толуолом отделили большую часть примесей (контроль ТСХ). Основной продукт выделяли элюированием смесью этилацетата с петролейным

эфиром (1:3). Полученный раствор дополнительно очищали кипячением с активированным углем. После отгонки растворителя в вакууме получено 7.6 г маслообразного  $\beta$ -кетоефира (IV). Выход 32%. УФ спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм): 283. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$  (пленка между пластинами KBr): 3000-3600 шир. полоса (O-H), 2983, 2940 (C-H), 1736, 1673 (C=O), 1604, 1583, 1515 (C=C<sub>аром.</sub>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.19 т (3H,  $J$  7 Гц,  $\text{CH}_3$ ), 3.00 с (2H,  $\text{COCH}_2\text{CO}$ ), 4.12 кв (2H,  $J$  7 Гц,  $\text{OCH}_2$ ), 6.81 д (2H,  $J$  8.5 Гц), 7.84 д (2H,  $J$  8.5 Гц) {аром. протоны}.

**Этиловый эфир 3-(4-(4'-пропокси)-бензоилоксифенил)-3-кетопропионовой кислоты (Va).** К смеси 0.52 г (2.89 ммоль) 4-пропоксибензойной кислоты, 0.55 г (2.64 ммоль) фенола (IV) и 0.60 г (2.91 ммоль)  $N,N'$ -дициклогексилкарбодиимида в 20 мл метиленхлорида добавили каталитические количества  $N,N$ -диметиламинопиридина. Реакционную смесь перемешивали в течение 25 часов. Выпавший осадок дициклогексилмочевины отделили фильтрованием через слой оксида алюминия, сорбент дополнительно промыли метиленхлоридом. Объединенный фильтрат упарили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из 2-пропанола. Выход сложного эфира (Va) 0.66 г (73%).

Соединения (Vб-ж) получены по методике, аналогичной для соединения (Va). Свойства сложных эфиров (Va-ж) приведены в таблице 1.

**бис-[1-Этилокси-3-(4'-(4''-пропилоксибензоил)-фенил)-пропан-1,3-дионат]-медь (II) (VIa).** К раствору 0.203 г (0.549 ммоль)  $\beta$ -кетоефира (Va) в 10 мл 2-пропанола при кипячении и перемешивании прибавили 0.075 г (0.375 ммоль) моногидрата ацетата меди (II). Перемешивали при кипячении 20 мин., после чего добавили 5 мл воды. Через 15 мин. разбавление водой повторили (10 мл). Перемешивали при кипячении в течение 10 мин. Выпавший осадок комплексного соединения отфильтровали, последовательно промыли 2-пропанолом, смесью 2-пропанола и воды (1:1), а затем водой. После осушки на воздухе и в вакууме получено 0.186 г соединения (VIa). Выход 84.5%. Для получения аналитического образца вещество перекристаллизовали из смеси хлороформа с 2-пропанолом.

Соединения (VIб-ж) получены по методике, аналогичной для соединения (VIa). Свойства хелатов (VIа-ж) приведены в таблице 2.



Таблица 1. Свойства 3-кетозэфиров (Va-ж)

№	R	Выход, %	Температуры фазовых переходов, °С *	УФ спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм)	ИК спектр, $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, $\delta$ , м.д. **	Спектр ЯМР <sup>13</sup> C, $\delta$ , м.д.
Va	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	73	<i>Cr 71 I</i> (I 65 N 55 SmA 50 Cr)	270	3077, 2965, 2930, 2871 (C-H), 1730, 1689, 1627 (C=O), 1606, 1576, 1505 (C=C <sub>аром.</sub> )	1.04 (3H, т, J 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 1.82 (2H, секстет, J 7 Гц, CH <sub>2</sub> ), 4.02 (2H, т, J 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> }; 1.21 (3H, т, J 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 4.15 (2H, кв, J 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> }; 4.03 (2H, с, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.04 (2H, д, J 9 Гц), 7.36 (2H, д, J 9 Гц), 8.04 (2H, д, J 9 Гц), 8.12 (2H, д, J 9 Гц) {аром. протоны}	10.60, 14.23 (CH <sub>3</sub> ); 22.96 (CH <sub>2</sub> ); 46.06 (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> кетон); 61.37, 70.19 (OCH <sub>2</sub> ); 87.58 (=C <sup>2</sup> H енол) 114.94, 121.97, 122.70, 128.03, 130.69, 132.86, 134.61, 155.85 (C аром.); 164.31, 164.39, 168.00, 191.95 (C=O, C <sup>3</sup> кетон, енол)
Vб	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	91	<i>Cr 85 I</i> (I 77 SmA 57 Cr)	270	3118, 3061, 2921, 2870, 2854 (C-H), 1727, 1685, 1627 (C=O), 1608, 1580, 1514 (C=C <sub>аром.</sub> )	0.99 (3H, т, J 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 1.50 (2H, секстет, J 7 Гц, CH <sub>2</sub> ), 1.79 (2H, квинтет, J 7 Гц), 4.07 (2H, т, J 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> }; 1.21 (3H, т, J 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 4.15 (2H, кв, J 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> }; 4.04 (2H, с, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.04 (2H, д, J 9 Гц), 7.36 (2H, д, J 9 Гц), 8.04 (2H, д, J 9 Гц), 8.12 (2H, д, J 9 Гц) {аром. протоны}	14.00, 14.23 (CH <sub>3</sub> ); 19.72, 31.73 (CH <sub>2</sub> ); 46.08 (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> кетон); 61.41, 68.48 (OCH <sub>2</sub> ); 87.61 (=C <sup>2</sup> H енол); 114.98, 121.96, 122.72, 128.05, 130.71, 132.87, 134.62, 155.87 (C аром.); 164.36, 164.44, 168.07, 192.05 (C=O, C <sup>3</sup> кетон, енол)
Vв	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	73	<i>Cr 84 I</i> (I 76 SmC 70 Cr)	271	3113, 3062, 2955, 2871 (C-H), 1728, 1647, 1619 (C=O), 1607, 1579, 1513 (C=C <sub>аром.</sub> )	0.94 (3H, т, J 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 1.36-1.50 (4H, м, CH <sub>2</sub> ), 1.81 (2H, квинтет, J 7 Гц), 4.06 (2H, т, J 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> }; 1.21 (3H, т, J 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 4.15 (2H, кв, J 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> }; 4.03 (2H, с, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.03 (2H, д, J 9 Гц), 7.36 (2H, д, J 9 Гц), 8.04 (2H, д, J 9 Гц), 8.12 (2H, д, J 9 Гц) {аром. протоны}	14.20, 14.23 (CH <sub>3</sub> ); 22.97, 28.74, 29.38 (CH <sub>2</sub> ); 46.07 (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> кетон); 61.38, 68.74 (OCH <sub>2</sub> ); 88.01 (=C <sup>2</sup> H енол); 114.95, 121.99, 122.70, 128.05, 130.70, 132.88, 134.64, 155.86 (C аром.); 164.32, 164.41, 167.99, 191.94 (C=O, C <sup>3</sup> кетон, енол)
Vг	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	70	<i>Cr 92 I</i> (I 87 SmA 68 Cr)	276	3111, 3060, 2931, 2869 (C-H), 1728, 1685, 1620 (C=O), 1607, 1579, 1513 (C=C <sub>аром.</sub> )	0.92 (3H, т, J 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 1.30-1.40 (4H, м, CH <sub>2</sub> ), 1.48 (2H, квинтет, J 7 Гц), 1.80 (2H, квинтет, J 7 Гц), 4.06 (2H, т, J 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> }; 1.21 (3H, т, J 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 4.15 (2H, кв, J 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> }; 4.04 (2H, с, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.03 (2H, д, J 9 Гц), 7.36 (2H, д, J 9 Гц), 8.04 (2H, д, J 9 Гц)	14.22 (CH <sub>3</sub> ); 23.13, 26.26, 29.65, 32.16 (CH <sub>2</sub> ); 46.07 (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> кетон); 61.40, 68.76 (OCH <sub>2</sub> ); 87.60 (=C <sup>2</sup> H енол); 114.96, 121.95, 122.72, 128.05, 130.71, 132.87, 134.62, 155.86 (C аром.); 164.35, 164.42, 168.05, 192.03 (C=O, C <sup>3</sup> кетон, енол)

						д, $J$ 9 Гц), 8.12 (2H, д, $J$ 9 Гц) {аром. протоны}	
<b>Vд</b>	$C_7H_{15}$	82	<i>Cr 95 I</i> ( <i>I 89 SmA 83 Cr</i> )	270	3120, 3062, 2956, 2944, 2925, 2856 (C-H), 1728, 1648, 1621 (C=O), 1606, 1580, 1513 (C=C <sub>аром.</sub> )	0.93 (3H, т, $J$ 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 1.33-1.45 (6H, м, CH <sub>2</sub> ), 1.50 (2H, квинтет, $J$ 7 Гц), 1.83 (2H, квинтет, $J$ 7 Гц), 4.08 (2H, т, $J$ 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> }; 1.23 (3H, т, $J$ 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 4.17 (2H, кв, $J$ 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> }; 4.05 (2H, с, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.05 (2H, д, $J$ 9 Гц), 7.38 (2H, д, $J$ 9 Гц), 8.06 (2H, д, $J$ 9 Гц), 8.14 (2H, д, $J$ 9 Гц) {аром. протоны}	14.26 (CH <sub>3</sub> ); 23.14, 26.56, 29.65, 29.69, 32.38 (CH <sub>2</sub> ); 46.06 (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> кетон); 61.36, 68.75 (OCH <sub>2</sub> ); 87.58 (=C <sup>2</sup> H енол); 114.94, 121.96, 122.70, 128.03, 130.69, 132.85, 134.61, 155.85 (C аром.); 164.30, 164.40, 167.98, 191.93 (C=O, C <sup>3</sup> кетон, енол)
<b>Ve</b>	$C_8H_{17}$	82	<i>Cr 87 SmA 92 I</i>	270	3113, 3062, 2955, 2871 (C-H), 1728, 1647, 1619 (C=O), 1607, 1579, 1513 (C=C <sub>аром.</sub> )	0.90 (3H, т, $J$ 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 1.25-1.43 (8H, м, CH <sub>2</sub> ), 1.48 (2H, квинтет, $J$ 7 Гц), 1.80 (2H, квинтет, $J$ 7 Гц), 4.06 (2H, т, $J$ 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> }; 1.21 (3H, т, $J$ 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 4.15 (2H, кв, $J$ 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> }; 4.03 (2H, с, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.03 (2H, д, $J$ 9 Гц), 7.36 (2H, д, $J$ 9 Гц), 8.04 (2H, д, $J$ 9 Гц), 8.12 (2H, д, $J$ 9 Гц) {аром. протоны}	14.23, 14.27 (CH <sub>3</sub> ); 23.17, 26.61, 29.70, 29.84, 29.95, 32.41 (CH <sub>2</sub> ); 46.07 (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> кетон); 61.36, 68.75 (OCH <sub>2</sub> ); 87.58 (=C <sup>2</sup> H енол); 114.94, 121.97, 122.70, 128.03, 130.69, 132.86, 134.63, 155.85 (C аром.); 164.30, 164.40, 167.98, 191.93 (C=O, C <sup>3</sup> кетон, енол)
<b>Vж</b>	$C_9H_{19}$	75	<i>Cr 101 I</i> ( <i>I 97 SmA 72 Cr</i> )	270	3106, 3061, 2921, 2853 (C-H), 1727, 1684, 1630 (C=O), 1609, 1580, 1514 (C=C <sub>аром.</sub> )	0.89 (3H, т, $J$ 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 1.25-1.40 (10H, м, CH <sub>2</sub> ), 1.48 (2H, квинтет, $J$ 7 Гц), 1.80 (2H, квинтет, $J$ 7 Гц), 4.06 (2H, т, $J$ 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>9</sub> H <sub>19</sub> }; 1.21 (3H, т, $J$ 7 Гц, CH <sub>3</sub> ), 4.15 (2H, кв, $J$ 7 Гц, OCH <sub>2</sub> ) {OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> }; 4.03 (2H, с, C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.03 (2H, д, $J$ 9 Гц), 7.36 (2H, д, $J$ 9 Гц), 8.04 (2H, д, $J$ 9 Гц), 8.12 (2H, д, $J$ 9 Гц) {аром. протоны}	14.23, 14.28 (CH <sub>3</sub> ); 23.17, 26.59, 29.70, 29.84, 29.98, 30.13, 32.45 (CH <sub>2</sub> ); 46.07 (C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> кетон); 61.36, 68.75 (OCH <sub>2</sub> ); 87.58 (=C <sup>2</sup> H енол); 114.95, 121.99, 122.69, 128.03, 130.69, 132.86, 134.63, 155.86 (C аром.); 164.30, 164.41, 167.97, 191.91 (C=O, C <sup>3</sup> кетон, енол)

\* *Cr* – кристаллическая фаза; *N* – нематическая фаза; *SmA*, *SmC* – смектические фазы типа *A* или *C*; *I* – изотропная жидкая фаза; в скобках приведены типы фаз и температуры монотропных переходов.

\*\* Приводятся сигналы протонов кетонной формы 1,3-дикарбонильных соединений (Va-ж).

Таблица 2. Свойства металлокомплексов (VIa-ж)

№	R	Выход, %	Температуры фазовых переходов, °C *	УФ спектр ( $\lambda_{\max}$ , нм).	ИК спектр, $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Найдено Cu, % / Вычислено Cu, %
<b>VIa</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	84.5	<i>Cr</i> 218 <i>I</i> (разлагается)	276	3074, 2977, 2933, 2878 (C-H), 1730 (C=O сложн. эфир), 1604, 1575, 1538, 1510, 1497 (C=O, C=C, C=C <sub>аром.</sub> ), 1166, 1197, 1267 (C-O)	8.00 / 7.92
<b>VIб</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80	<i>Cr</i> 219 <i>I</i> (разлагается)	270	2958, 2931, 2872 (C-H), 1728, (C=O сложн. эфир), 1604, 1575, 1542, 1510, 1498 (C=O, C=C, C=C <sub>аром.</sub> ), 1164, 1199, 1268 (C-O)	8.07 / 7.65
<b>VIв</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	93	<i>Cr</i> 223 <i>I</i> ( <i>I</i> 166 <i>N</i> 151 <i>Cr</i> )	271	3072, 2960, 2942, 2871 (C-H), 1724 (C=O сложн. эфир), 1606, 1577, 1545, 1512, 1498 (C=O, C=C, C=C <sub>аром.</sub> ), 1163, 1199, 1261 (C-O)	7.37 / 7.40
<b>VIг</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	85	<i>Cr</i> 209 <i>N</i> 220 <i>I</i>	270	2929, 2862 (C-H), 1725 (C=O сложн. эфир), 1606, 1577, 1541, 1514, 1497 (C=O, C=C, C=C <sub>аром.</sub> ), 1162, 1196, 1263 (C-O)	7.33 / 7.17
<b>VIд</b>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	91	<i>Cr</i> 196 <i>N</i> 211 <i>I</i>	277	3066, 2936, 2865 (C-H), 1732 (C=O сложн. эфир), 1603, 1580, 1569, 1531, 1511, 1494 (C=O, C=C, C=C <sub>аром.</sub> ), 1162, 1194, 1257 (C-O)	6.84 / 6.95
<b>VIе</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	84	<i>Cr</i> 179 <i>N</i> 203 <i>I</i>	270	2924, 2856 (C-H), 1726 (C=O сложн. эфир), 1605, 1580, 1531, 1510, 1495 (C=O, C=C, C=C <sub>аром.</sub> ), 1162, 1193, 1258 (C-O)	7.21 / 6.74
<b>VIж</b>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	88	<i>Cr</i> 173 <i>N</i> 196 <i>I</i>	269	2923, 2851 (C-H), 1721 (C=O сложн. эфир), 1605, 1576, 1534, 1513, 1497 (C=O, C=C, C=C <sub>аром.</sub> ), 1165, 1199, 1257 (C-O)	6.64 / 6.55

\* *Cr* – кристаллическая фаза; *N* – нематическая фаза; *SmA*, *SmC* – смектические фазы типа *A* или *C*; *I* – изотропная жидкая фаза; в скобках приведены типы фаз и температуры монотропных переходов.

## Літэратура

- 1 Donnio B., Bruce D.W. // *Struct. Bond.* 1999. Vol. 95. P. 193.
- 2 Giménez R., Lydon D.P., Serrano J. L. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2002. Vol. 6. №6. P. 527.
- 3 Binnemans K., Görrler-Walrand C. // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. № 6. P. 2303.
- 4 Hudson S.A., Maitlis P.M. // *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93. №3. P. 861.
- 5 Binnemans K., Moors D. // *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 3374.
- 6 Chen J.-L., Liu C.-Y. // *J. Chromatog. A.* 2007. Vol. 1161. № 1-2. P. 269.
- 7 K.-P. Huang, T. Kumar Misra, G.-R. Wang, B.-Y. Huang, C.-Y. Liu J. // *Chromatog. A.* Vol. 1215. № 1-2. 2008. P. 177.
- 8 Serrano J.L., Sierra T. // *Chem. Eur. J.* 2000. V. 6. № 5. P. 759.
- 9 Date R., Bruce D. // *Liq. Cryst.* 2004. V. 31. № 11. P. 1435.
- 10 Kauhanka U.M., Kauhanka M.M. // *Liq. Cryst.* 2006. Vol. 33. №2. P.213.
- 11 Ковганко В.Н., Ковганко Н.Н., Туранова О.А., Фролова Е.Н., Туранов А.Н. // *Кoord. хим.* 2010. Т. 36. №4. С. 289.
- 12 Ковганко В.Н., Ковганко Н.Н. // *ЖОрХ.* 2006. Т. 42. №3. С. 442.
- 13 Ковганко В. Н., Ковганко Н. Н., Половков М.А. // *ЖОрХ.* 2010. Т. 46. №. 12. С. 1803.
- 14 Ковганко В. Н., Ковганко Н. Н. // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2012. № 2. С. 88.
- 15 Clay R.J., Collom T.A., Karrick G.L., Wemple J. // *Synthesis.* 1993. №3. P. 290.
- 16 Casas J.S., Castano M.V., Garcia-Tasende M.S., Sanchez A., Sordo J., Touceda A. // *Polyhedron.* 2005. Vol. 24. P. 3057.
- 17 Casas J.S., Castano M.V., Castellano E.E., Ellena J., Garcia-Tasende M.S., Gato A., Sanchez A., Sanjuan L.M., Sordo J. // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41. № 6. P.1550.
- 18 Pociecha D., Krówczyński A. , Szydłowska J., Górecka E., Glogarova M., Przedmojski. J. // *J. Mater. Chem.* 1997. Vol. 7. № 9. P. 1709.
- 19 Kauhanka U. M., Kauhanka M. M. // *Liq. Cryst.* 2004. Vol. 31. №11. P.1547.
- 20 Demus D., Richter L. *The Texture of Liquid Crystals.* Leipzig: VEB Deutcher Verlag fur Grandstoff Industrie, 1978. 219 p.

## Информация об авторах

Ковганко Владимир Николаевич (Uladzimir M. Kauhanka),

Место работы, адрес для переписки:

Белорусский государственный технологический университет 220050, Беларусь,  
г. Минск, ул. Свердлова, 13-а

Кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической химии

Телефон: 8-017 327-30-24

e-mail: umkauhanka@tut.by

Ковганко Николай Николаевич (Mikalai M. Kauhanka),

Место работы, адрес для переписки:

Белорусский государственный медицинский университет, 220116, Беларусь, г.  
Минск пр. Дзержинского, 83.

Кандидат химических наук, доцент кафедры биологической химии

Телефон: 8-017 272-67-88

e-mail: KauhankaMM@bsmu.by