

УДК 547.587.1 + 544.022.5 + 535.37

**Н.С. Новикова, Е.Д. Килименчук, Р.В. Кондратьева, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, М.Ю. Яркова**  
**НОВЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ – СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ 2-МЕТОКСИ-БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

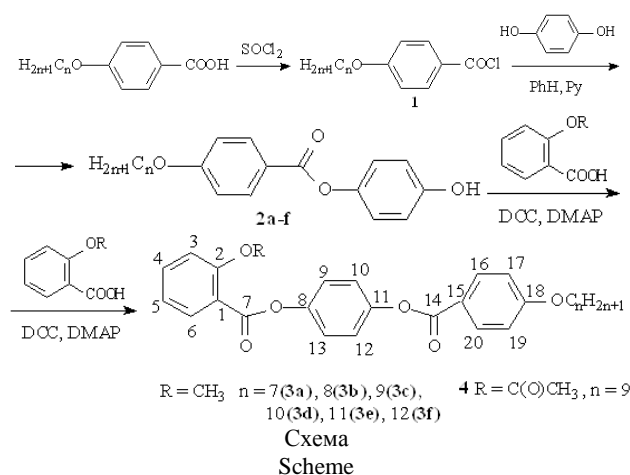
(Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины)  
 e-mail: nadyanovikova@rambler.ru; office.physchem@nas.gov

*Синтезированы новые жидкокристаллические соединения – 4-(4-алкоксибензоилокси)фениловые эфиры 2-метоксибензойной кислоты, формирующие нематическую фазу и образующие в растворе с ионами Tb(III) люминесцирующие комплексы.*

**Ключевые слова:** синтез, 2[4-(4-алкоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксibenзолы, мезоморфизм, комплексы тербия, люминесценция

Среди жидкокристаллических соединений изогнутой формы известны бананоподобные [1-3], V-образные [4-6] и мезогены в форме клюшки [7-11]. Молекулярная структура последних состоит из центрального ароматического ядра, несимметрично замещенного по положениям 1,3 различными по длине заместителями. Наиболее короткий из них содержит обычно один, а наиболее длинный три бензольных цикла, соединенных связующими группами (азометиновые, диаза-, сложноэфирные). Соединения в форме клюшки образуют мезофазы, типичные для стержнеобразных соединений, но проявляют другие уникальные свойства. Так, в работе [10] показано, что жидкокристаллические производные 2,5-дизамещенных-1,3,4-оксадиазолов в форме клюшки могут быть использованы как компоненты светодиодов, поскольку они продемонстрировали сильную голубую флюоресценцию ( $\lambda_{\max}$  390–460 нм) с хорошими квантовыми выходами (от 50 до 85%). Другим важным аспектом практического применения жидкокристаллических соединений в форме клюшки является возможность контроля угла наклона молекул в слое для создания необходимой исходной ориентации в ЖК-дисплеях [12].

Целью нашей работы был синтез новых жидкокристаллических соединений изогнутой формы, содержащих несимметричные заместители в 1,2-положениях ароматического цикла, исследование влияния их структуры на мезогенную способность и возможность получения люминесцентных комплексов лантанидов на их основе.



Синтез промежуточных 4(4-алкоксибензоилокси)фенолов **2a, b** и **d** описан в нашей работе [13]. Соединения **2c, e** и **f** были получены аналогично, их строение установлено методами спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР и масс-спектрометрии. Целевые продукты **3a-f**, и **4** получали по карбодиимидному методу взаимодействием 4(4-алкоксибензоилокси)фенолов **2a-f** с 2-метокси- либо с 2-ацетоксибензойными кислотами в присутствии 4-диметиламино-пиридина (DMAP). Строение 2[4-(4-алкоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксibenзолов **3a-f** и 2[4-(4-нонилоксибензоилокси)феноксикарбонил]этаноилоксибензола **4** было установлено методом спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР.

Тип мезофазы и температуры фазовых переходов определены методом поляризационной микроскопии. Ряд соединений **3b-e** характеризуется наличием мезоморфизма, типичного для

стержнеобразных жидких кристаллов. 2[4-(4-Октилксибензоилокси)феноксикарбонил]-2-метоксибензол **3b** образует энантиотропную нематическую фазу (N) в следующем температурном интервале Cr\* 75 °C N 77 °C I\*\* 54.5 °C N, гомологи **3c-e** формируют монотропную нематическую мезофазу. Температуры фазовых переходов для соединений: **3c** Cr 74.8 °C I 48.2 °C N, **3d** Cr 75.0 °C I 53.4 N и **3e** Cr 75.0 °C I 53.4 °C N (Cr – твердый кристалл; I – изотропная жидкость). Низкомолекулярный **3a** и высокомолекулярный **3f** гомологи жидкокристаллические свойства не проявляют.

Наличие объемной этаноилокси-группы приводит к потере мезогенной способности у соединения **4**, что связано, по-видимому, с нарушением геометрической анизотропии молекулы.

Учитывая, что люминесцентные органические соединения легко окисляются, подвержены воздействию влаги и имеют широкую полосу излучения, что обуславливает невозможность получения “чистых” цветов, а полосы в спектрах редкоземельных элементов очень узкие, и получаемый цвет излучения близок к монохроматическому, то задача синтеза комплексов лантанидов на основе изогнутых соединений является весьма актуальной.

В литературе описан синтез комплексных соединений лантанидов с 2,4-диметоксибензойной кислотой. Наиболее интенсивная фотолюминесценция характерна для комплекса с ионом Tb(III) [14].

Нами было изучено комплексообразование исходной 2-метоксибензойной кислоты (2-МОБК) и синтезированных эфиров **3a,b,f**, **4** с ионами Tb(III), данные представлены в таблице. Комплексообразование с 2-МОБК протекает в водной среде в широком интервале pH. Методом молярных отношений установлено соотношение компонентов в комплексе Tb:2-МОБК=1:3. Поскольку синтезированные сложные эфиры растворялись только в неполярных растворителях, для изучения комплексообразования использовались их растворы в бензоле и раствор TbCl<sub>3</sub> в метаноле. Соотношение растворителей в конечном растворе составляло 1:1. Максимальная интенсивность люминесценции ионов Tb(III) в растворах комплексов наблюдалась при десятикратном избытке лиганда. Для сложных эфиров 2-метоксибензойной кислоты **3a,b,f**, с которыми ионы Tb(III) связаны двумя координационными связями, сохраняя ионную связь с анионом соли, наблюдается увеличение интенсивности люминесценции с возрастанием числа СН<sub>2</sub>-групп в терминальном заместителе. Наличие этаноилокси-группы (соединение **4**) приводит к значительному снижению интенсивности люминесценции комплекса (таблица).

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики комплексных соединений Tb(III) на основе 4-(4-алкоксибензоилокси)фениловых эфиров 2-метоксибензойной кислоты

Table 1. Spectral-luminescent characteristics of Tb(III) complex compounds 4-(4-alkoxybenzoiloxy)phenylesters of 2- metoxybenzoic acid

№	Комплексы Tb(III)		
	Растворитель	Tb : Lig	$I_{\text{люм.}}$ , отн. ед., при $\lambda = 545$ нм
2-МОБК	вода	1: 3	23
3a	метанол + бензол (1:1)	1: 1	27
3b			33
3f			50
4			3

Примечание: Значения  $I_{\text{люм.}}$  приведены к единым условиям эксперимента

Note:  $I_{\text{люм.}}$  values are reduced to the same conditions of experiment

Итак, нами была продемонстрирована возможность синтеза новых жидкокристаллических соединений на основе 2-метоксибензойной кислоты, содержащих в о-положении к метокси-группе длинный заместитель, которым в соответствии с существующей традицией, мы присвоили название «fish-hook» – «рыболовный крючок». Показано, что синтезированные соединения образуют в растворе с ионами Tb(III) люминесцирующие комплексы за счет координации иона лантанида с атомами кислорода карбонильной и метокси-групп.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H 5-10%-ных растворов синтезированных соединений в CDCl<sub>3</sub> и DMSO-D<sub>6</sub> записаны на спектрометре Bruker Advance DRX-500 (500.13 МГц), внутренний стандарт – ТМС. Температуры фазовых переходов изучали методом поляризационной микроскопии на микроскопе ПОЛАМ Р-312. Спектры люминесценции ионов тербия ( $\lambda_{\text{люм.}}=545$  нм) регистрировали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО, Россия) с фотоумножителем ФЭУ-79. Люминесценцию комплексов возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяя светофильтром УФС-1 излучение с  $\lambda = 313$  и 365 нм. Для регистрации спектров растворов использовали кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Синтез хлороангидридов 4-алкоксибензойных кислот **1** выполнен в соответствии с методикой [15]. Выходы, условия вакуумной разгонки и показатели преломления полученных соединений приведены в работе [16].

Ацетилсалициловая кислота была выделена из аспирина.

Методика получения 4(4-алкоксибензоил-окси)фенолов 2a,b,d приведена в работе [13]. Соединения 2с,e,f получены аналогично.

4(4-Нонилоксибензоилокси)фенол (2с) выход 1.0 г, 6.1%,  $t_{пл}$  108-109 °С, ЯМР  $^1H$  спектр:  $\delta_H$  м.д., (DMSO- $D_6$ , 500 МГц): 10.51 (с, 1H, OH), 7.97 (д,  $J=8.72$  Гц, 2H, ArOH), 7.13 (д,  $J=8.72$  Гц, 2H, ArOAlk), 7.05-6.85 (м, 2H, ArOAlk + 2H, ArOH), 3.96 (т,  $J=6.53$  Гц, 2H, OCH $_2$ ), 1.8-1.65 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ ), 1.5-1.1 (м, 12H, CH $_2$ ), 0.86 (т,  $J=7.16$  Гц, 3H, CH $_3$ ).  $[M^+]$  357. Найдено, %: C 74.28; H 7.68. C $_{22}H_{28}O_4$ . Вычислено, %: C 74.16; H 7.87.

4(4-Ундецилоксибензоилокси)фенол (2е) выход 1.2 г, 13.1%,  $t_{пл}$  106-108 °С (CDCl $_3$ , 500 МГц): 8.12 (д,  $J=9.03$  Гц, 2H, ArOAlk), 7.02-6.93 (м, 2H, ArOAlk+2H, ArOH), 6.83 (д,  $J=8.72$  Гц, 2H, ArOH), 4.04 (т,  $J=6.85$  Гц, 2H, OCH $_2$ ), 1.81-1.88 ++ (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ ), 1.54-1.40 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ ), 1.40-1.21 (м, 14H, CH $_2$ ), 0.89 (т,  $J=7.12$  Гц, 3H, CH $_3$ ).  $[M^+]$  385. Найдено, %: C 74.88; H 8.48. C $_{24}H_{32}O_4$ . Вычислено, %: C 75.00; H 8.33.

4(4-Додэцилоксибензоилокси)фенол (2е) выход 1.8 г, 13.7%,  $t_{пл}$  109-110 °С (CDCl $_3$ , 500 МГц): 8.12 (д,  $J=9.03$  Гц, 2H, ArOAlk), 7.04-6.92 (м, 2H, ArOAlk + 2H, ArOH), 6.83 (д,  $J=8.72$  Гц, 2H, ArOH), 4.04 (т,  $J=6.78$  Гц, 2H, OCH $_2$ ), 1.81-1.87 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ ), 1.53-1.40 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ ), 1.40-1.20 (м, 16H, CH $_2$ ), 0.88 (т,  $J=7.17$  Гц, 3H, CH $_3$ ).  $[M^+]$  399. Найдено, %: C 75.49; H 8.48. C $_{25}H_{34}O_4$ . Вычислено, %: C 75.38; H 8.54.

2[4-(4-Гептилоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксибензол (3a). К раствору 450 мг (2.6 ммоль) N,N' - дициклогексилкарбодиимида (DCC) в 15 мл безводного хлороформа при постоянном перемешивании добавляли 725 мг (2.2 ммоль) 4-(4-алкоксибензоилокси)фенола и 336 мг (2.2 ммоль) 2-метоксибензойной кислоты, затем насыпали 27 мг (0.22 ммоль) 4-диметиламинопиридина (DMAP). Смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ в системе хлороформ: ацетон (10:1). Полученный осадок отфильтровывали, а растворитель упаривали при пониженном давлении. Сырой продукт дважды перекристаллизовывали из этанола. Выход 0.5 г, 47.6 %,  $t_{пл}$  67 °С, ЯМР  $^1H$  спектр:  $\delta_H$  м.д., (CDCl $_3$ ; 500 МГц): 8.17 (д,  $J=8.80$  Гц, 2H, H-16,20), 8.05, 8.03 (д.д,  $J=7.80$  Гц,  $J=1.47$  Гц, 1H, H-6), 7.60-7.54 (м, 1H, H-4), 7.33-7.23 (м, 4H, H-9,10,12,13), 7.11-7.03 (м, 2H, H-3,5), 7.0 (д,  $J=8.80$  Гц, 2H, H-17,19), 4.07 (т,  $J=6.60$  Гц, 2H, OCH $_2$ ), 3.97 (уш.с 3H, OCH $_3$ ), 1.89-1.80 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ ), 1.55-1.45 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ ), 1.45-1.26 (м, 6H, CH $_2$ ), 0.93 (т,  $J=6.85$  Гц, 3H, CH $_3$ ). Найдено, %: C 71.83; H 6.61. C $_{28}H_{30}O_6$ . Вычислено, %: C 72.73; H 6.49.

Соединения 3b-f получены аналогично.

2[4-(4-Октилоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксибензол (3b), выход 1.1 г, 56.4 %, ЯМР  $^1H$  спектр:  $\delta_H$  м.д., (CDCl $_3$ ; 500 МГц): 8.17 (д,  $J=8.80$  Гц, 2H, H-16,20), 8.05, 8.03 (д.д,  $J=7.80$  Гц,  $J=1.47$  Гц, 1H, H-6), 7.60-7.54 (м, 1H, H-4), 7.33-7.23 (м, 4H, H-9,10,12,13), 7.11-7.03 (м, 2H, H-3,5), 7.0 (д,  $J=8.80$  Гц, 2H, H-17,19), 4.07 (т,  $J=6.60$  Гц, 2H, OCH $_2$ ), 3.97 (уш.с 3H, OCH $_3$ ), 1.89-1.80 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ ), 1.55-1.45 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ CH $_2$ ), 1.45-1.26 (м, 6H, CH $_2$ ), 0.93 (т,  $J=6.85$  Гц, 3H, CH $_3$ ). Найдено, %: C 73.23; H 6.61. C $_{29}H_{32}O_6$ . Вычислено, %: C 73.11; H 6.72.

2[4-(4-Нонилоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксибензол (3с), выход 0.55 г, 94.8 %, ЯМР  $^1H$  спектр:  $\delta_H$  м.д., (CDCl $_3$ ; 500 МГц) 8.16 (д,  $J=8.80$  Гц, 2H, H-16,20), 8.05, 8.04 (д.д,  $J=7.83$  Гц,  $J=1.47$  Гц, 1H, H-6), 7.62-7.54 (м, 1H, H-4), 7.33-7.22 (м, 4H, H-9,10,12,13), 7.12-7.04 (м, 2H, H-3,5), 6.99 (д,  $J=8.80$  Гц, 2H, H-17,19), 4.07 (т,  $J=6.60$  Гц, 2H, OCH $_2$ ), 3.97 (уш.с, 3H, OCH $_3$ ), 1.90-1.76 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ ), 1.59-1.22 (м, 12H, CH $_2$ ), 0.91 (т,  $J=6.85$  Гц, 3H, CH $_3$ ). Найдено, %: C 73.63; H 6.78. C $_{30}H_{34}O_6$ . Вычислено, %: C 73.47, H 6.94.

2[4-(4-Децилоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксибензол (3d) выход 0.55 г, 35.6 %, ЯМР  $^1H$  спектр:  $\delta_H$  м.д., (CDCl $_3$ ; 500 МГц) 8.16 (д,  $J=9.05$  Гц, 2H, H-16,20), 8.05, 8.04 (д.д,  $J=7.58$  Гц,  $J=1.47$  Гц, 1H, H-6), 7.62-7.54 (м, 1H, H-4), 7.33-7.22 (м, 4H, H-9,10,12,13), 7.12-7.04 (м, 2H, H-3,5), 6.99 (д,  $J=9.05$  Гц, 2H, H-17,19), 4.07 (т,  $J=6.60$  Гц, 2H, OCH $_2$ ), 3.97 (уш.с, 3H, OCH $_3$ ), 1.92-1.74 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ ), 1.58-1.19 (м, 14H, CH $_2$ ), 0.91 (т,  $J=6.85$  Гц, 3H, CH $_3$ ). Найдено, %: C 73.93; H 7.03. C $_{31}H_{36}O_6$ . Вычислено, %: C 73.81; H 7.14.

2[4-(4-Ундецилоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксибензол (3е) выход 1.2 г, 76.6 %, ЯМР  $^1H$  спектр:  $\delta_H$  м.д., (CDCl $_3$ ; 500 МГц) 8.16 (д,  $J=8.80$  Гц, 2H, H-16,20), 8.05, 8.04 (д.д,  $J=7.58$  Гц,  $J=1.27$  Гц, 1H, H-6), 7.62-7.54 (м, 1H, H-4), 7.33-7.21 (м, 4H, H-9,10,12,13), 7.12-7.04 (м, 2H, H-3,5), 6.99 (д,  $J=8.80$  Гц, 2H, H-17,19), 4.06 (т,  $J=6.60$  Гц, 2H, OCH $_2$ ), 3.97 (уш.с, 3H, OCH $_3$ ), 1.92-1.76 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ ), 1.63-1.19 (м, 16H, CH $_2$ ), 0.91 (т,  $J=6.85$  Гц, 3H, CH $_3$ ). Найдено, %: C 74.23; H 7.21. C $_{32}H_{38}O_6$ . Вычислено, %: C 74.13; H 7.34.

2[4-(4-Додэцилоксибензоилокси)феноксикарбонил]метоксибензол (3f) выход 0.8 г, 37.5 %,  $t_{пл}$  84.2 °С, ЯМР  $^1H$  спектр:  $\delta_H$  м.д., (CDCl $_3$ ; 500 МГц) 8.16 (д,  $J=8.80$  Гц, 2H, H-16,20), 8.05, 8.03 (д.д,  $J=7.33$  Гц,  $J=1.27$  Гц, 1H, H-6), 7.60-7.54 (м, 1H, H-4), 7.33-7.23 (м, 4H, H-9,10,12,13), 7.11-7.03 (м, 2H, H-3,5), 6.99 (д,  $J=8.80$  Гц, 2H, H-17,19), 4.07 (т,  $J=6.60$  Гц, 2H, OCH $_2$ ), 3.97 (уш.с, 3H, OCH $_3$ ), 1.89-1.79 (м, 2H, OCH $_2$ CH $_2$ ), 1.55-1.45 (м,