

УДК 535.372:541.49:546.668

Е. Н. Фадеев¹, О. В. Снурникова², А. П. Лукьяненко²,
Е. А. Алексеева², Н. В. Русакова²

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра органической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

²Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина
E-mail: lantachem@ukr.net

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КАЛИКС[4]АРЕНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛЬНЫМИ, ФТАЛИМИДНЫМИ И АМИНОЭТОКСИ-ГРУППАМИ, И ИХ ЛАНТАНИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ

Получены производные *n-трет*-бутилкаликс[4]арена, модифицированного карбокси-, фталимидными и аминоэтокси-группами по нижнему ободу, а также их комплексы с лантанидами (иттербием и лютецием). Проанализированы спектрально-люминесцентные свойства полученных соединений.

Ключевые слова: каликс[4]арены, иттербий, лютеций, люминесценция.

Каликс[4]арены — класс макроциклических соединений, состоящих из четырех фенольных фрагментов, связанных в *о,о'*-положениях группами, которыми являются, чаще всего, метиленовые мостики. Изучение комплексных соединений лантанидов с ними — одно из перспективных направлений современной координационной и супрамолекулярной химии. Это обусловлено, во-первых, перспективами применения данных комплексов в таких областях, как материаловедение (люминесцентные покрытия, материалы для лазеров, оптико-волоконных линий передач), медицина (контрастные агенты), аналитическая и биоаналитическая химия, в частности, образование энзим-подобных систем и мембран (люминесцентные сенсоры и маркеры) [1, 2]. Во-вторых, известно, что, обладая комплексообразующими центрами и пространственно-организованной полостью, данные макроциклические соединения широко используются в качестве «строительных» блоков в полиядерных ансамблях [3], включающих различные по природе катионы и анионы.

Одним из наиболее доступных методов модификации каликс[4]аренов является замещение атома водорода фенольных групп нижнего обода заместителями, число и природу которых можно варьировать в зависимости от предполагаемых молекул «гостей». В литературе описаны методы синтеза и некоторые физико-химические свойства ди- и тетракарбоксиметоксипроизводных *n-трет*-бутилкаликс[4]арена, а также известно, что введение карбоксильных фрагментов по нижнему ободу способствует образованию более устойчивых лантанидсодержащих комплексов по сравнению с *n-трет*-бутилкаликс[4]ареном [4]. Модификация азотсодержащими группами открывает возможность получения серии рецепторов,

способных селективно связывать катионы металлов. При этом варьирование количества заместителей непосредственно по нижнему ободу макроцикла не только оказывает существенное влияние на кислотно-основные свойства лигандов, но и заметно отражается на их комплексообразующих способностях, как по отношению к катионам металлов, так и нейтральным молекулам. Учитывая изложенное, изучение свойств такого рода соединений является актуальным и перспективным.

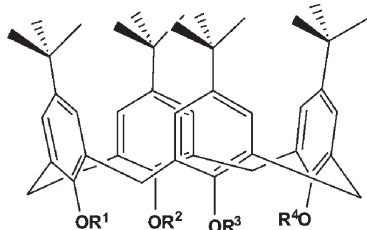


Рис. 1. Схематичные формулы производных *n*-*tert*-бутилкаликс[4]арена

- L1H₃: R¹= -(CH₂)₂N(CO)₂C₆H₄; R²=R³=R⁴=-H
 L2H₂: R¹= R⁴= -(CH₂)₂N(CO)₂C₆H₄; R²=R³= -H
 L3H₃: R¹= -(CH₂)₂NH₂; R²=R³=R⁴= -H
 L4H₂: R¹=R⁴= -(CH₂)₂NH₂; R²=R³= -H
 L5H₄: R¹=R²= R³= -H; R⁴=-CH₂COOH
 L6H₄: R¹= R⁴= -CH₂COOH; R²= R³= -H
 L7H₄: R¹=R²= R³= -CH₂COOH; R⁴= -H
 L8H₄: R¹=R²= R³=R⁴= -CH₂COOH

Цель настоящей работы — синтез, идентификация и установление влияния строения производных *n*-*tert*-бутилкаликс[4]арена, последовательно замещенных по нижнему ободу карбоксильными, фталиимидными и аминоэтоксигруппами на спектрально-люминесцентные характеристики данных соединений (рис. 1) и их комплексов с лантанидами.

Объекты и методы исследования

Синтез исходных лигандов и лантанидсодержащих комплексов

Возможность получения моно- и дифталиимидпроизводных (L1H₃ и L2H₂) *n*-*tert*-бутилкаликс[4]арена с использованием в качестве алкилирующего агента β-бромэтилфталиимида ранее не изучалась. В результате гидразинолиза фталиимидпроизводных синтезированы соответствующие аминоэтоксигруппы (L3H₃, L4H₂) (схема 1).

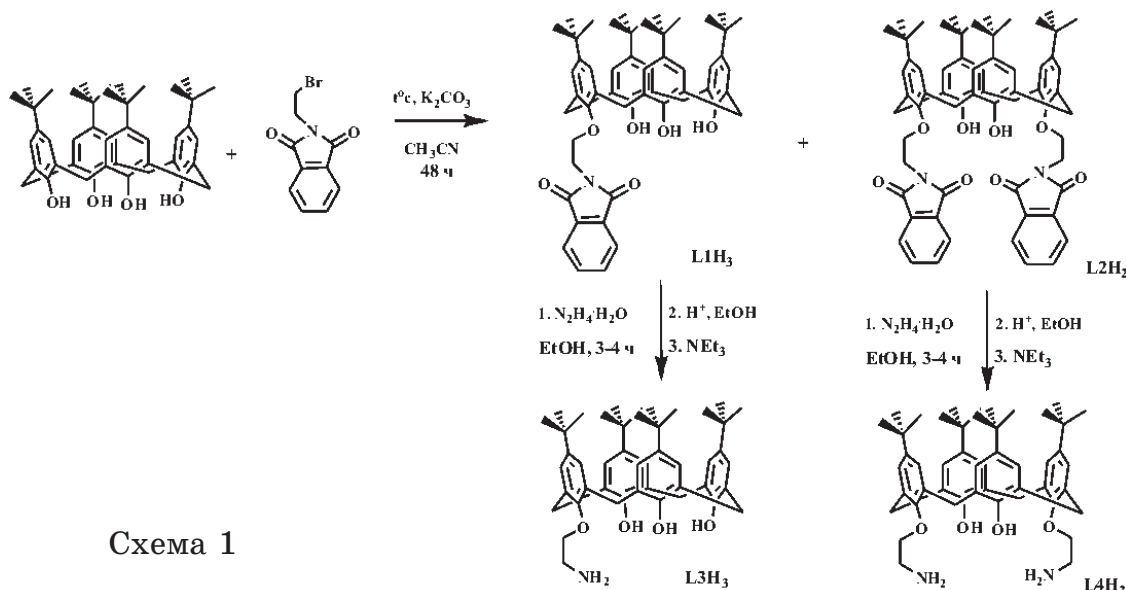


Схема 1

25-(изоиндолил-1,3-дион)этокси-25,26,27-тригидрокси-*n*-трет-бутил-каликс[4]арен (L1H₃) и 25,27-бис[(изоиндолил-1,3-дион)этокси]-26,28-дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арен (L2H₂). Смесь *n*-трет-бутилкаликс[4]-арена (5 г, 6.7 ммоль), карбоната калия (1 г, 7.37 ммоль), β-бромэтилфталимида (3.74 г, 14.74 ммоль) кипятили в 200 мл ацетонитрила в течение 48 ч. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, фильтрат упаривали, сухой остаток растворяли в 150 мл хлороформа. Осадок непрореагировавшего исходного *n*-трет-бутилкаликс[4]арена удаляли фильтрацией, затем раствор промывали водой, 10% -ным раствором азотной кислоты, водой. Органическую фазу упаривали, сырой продукт, представляющий смесь моно- и дифталимидзамещенных производных, кипятили в изопропанол. Отделяли нерастворившуюся в спирте фракцию, содержащую монозамещённое соединение, которое очищали перекристаллизацией из бензола.

L1H₃: выход 28 %. $T_{пл.}$ 227–229 °С. Найдено для C₅₄H₆₃NO₆, %: С, 78.6; Н, 7.9; вычислено, %: С, 78.9; Н, 7.7. Масс-спектр FAB, m/z: 821 (M⁺, 95%). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., (J, Гц): 1.15 с (9H, t-Bu), 1.18 с (18H, t-Bu), 1.19 с (9H, t-Bu), 3.34 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.7), 3.37 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.1), 4.09 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.4), 4.20 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.1), 4.38 с (4H, O(CH₂)₂N), 6.93 д (2H, ArH), 6.99 с (2H, ArH), 7.00 д (2H, ArH), 7.02 с (2H, ArH), 7.68–7.71 м (2H, H_{Phth}), 7.93–7.96 м (2H, H_{Phth}).

L2H₂: выход 7 %. $T_{пл.}$ 280–282 °С. Найдено для C₆₄H₇₀N₂O₈, %: С, 77.0; Н, 7.3; вычислено, %: С, 77.2; Н, 7.1. Масс-спектр FAB, m/z: 994 (M⁺, 100 %). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., (J, Гц): 0.88 с (18H, t-Bu), 1.27 с (18H, t-Bu), 3.27 д (4H, ArCH_{eq}Ar, J=13.4), 4.20 д (4H, ArCH_{ax}Ar, J=13.1), 4.25 т (4H, OCH₂), 4.44 т (4H, NCH₂), 6.71 с (4H, ArH), 7.00 с (4H, ArH), 7.67–7.70 м (4H, H_{Phth}), 7.90–7.93 м (4H, H_{Phth}).

25-аминоэтокси-26,27,28-тригидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арен (L3H₃).

Раствор монофталимида (L1, 0.82 г, 1ммоль) в 50 мл этанола доводили до кипения, добавляли 0.5 мл 60 % гидразингидрата и кипятили в течение 4–6 ч. После охлаждения выпавший промежуточный продукт отфильтровывали. Фильтрат упаривали на 2/3 объема и осаждали водой дополнительное количество промежуточного продукта. Осадки объединяли, промывали водой, растворяли в 25–30 мл этанола и добавляли 5–10 мл концентрированной соляной кислоты. Полученную суспензию кипятили 3–4 ч, охлажденную смесь разбавляли водой и фильтровали. Полученный осадок растворяли в 150 мл хлороформа и отфильтровывали от нерастворившегося фталилгидразида. Маточный раствор промывали водой, упаривали до 100 мл, добавляли эквивалентное количество триэтиламина. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем промывали водой и упаривали досуха. Сырой продукт перекристаллизовывали из смеси метанол-вода 1:1.

L3H₃: выход 97 %. $T_{пл.}$ 195–197 °С. Найдено для C₄₆H₆₁NO₄, %: С, 79.9; Н, 8.6; вычислено, %: С, 79.7; Н, 8.9. Масс-спектр FAB, m/z: 691 (M⁺, 75%). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., (J, Гц): 1.19 с (9H, t-Bu), 1.21 с (18H, t-Bu),

1.22 с (9H, t-Bu), 3.39 т (2H, NCH₂), 3.45 д (4H, ArCH₂Ar, J=13.7), 4.20 т (2H, OCH₂), 4.26 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.7), 4.35 д (2H, ArCH₂Ar, J=13.1), 5.56 уш.с. (5H, NH₂+OH), 6.69 д (2H, ArH), 7.05 с(2H, ArH), 7.07 д (2H, ArH), 7.09 с (2H, ArH).

25,27-ди(аминоэтокси)-26,28-дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арен (L4H₂).

Синтез проводили по аналогичной методике, используя в качестве исходного соединения дифталимид (L2H₂).

L4H₂: выход: 96 %. T_{пл.} 229–231 °С. Найдено для C₄₈H₆₆N₂O₄, %: С, 78.1; Н, 8.9; вычислено, %: С, 78.4; Н, 9.1. Масс-спектр FАВ, m/z: 735 (M⁺, 80%). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., (J, Гц): 1.10 с (18H, t-Bu), 1.24 с (18H, t-Bu), 3.20 с (4H, NH₂), 3.30 т (4H, NCH₂), 3.38 д (4H, ArCH_{eq}Ar, J=12.8), 4.07 т (4H, OCH₂), 4.31 д (4H, ArCH_{ax}Ar, J=12.8), 6.99 с (4H, ArH), 7.04 с (4H, ArH).

Синтез карбоксиметоксипроизводных *n*-трет-бутил-каликс[4]арена (L5H₄-L8H₄) проводили согласно методикам [5, 6]. Характеристики полученных соединений соответствуют представленным в литературе.

Комплексы иттербия и лютеция с L1H₃ — L4H₂ синтезировали по модифицированной методике [7]: к раствору гексагидрата хлорида лантанида, предварительно растворённого в безводном ацетонитриле, добавляли эквивалентное количество лиганда, растворенного в том же растворителе; смесь нагревали при температуре 50–60 °С при перемешивании в течение 3–4 часов. Полученные комплексы осаждали водой, растворяли в 20 мл хлороформа и промывали водой. После отгонки растворителя, продукт сушили при температуре 110–120 °С. Синтез комплексов с L5H₄ — L8H₄ проводили по аналогичной методике с добавлением триэтилортоформиата и использованием метанола в качестве растворителя.

Индивидуальность и строение полученных лигандов и комплексов были доказаны с помощью методов элементного анализа, ТСХ, масс-спектрометрии, ИК-, ПМР-, абсорбционной и люминесцентной спектроскопии.

Элементный анализ по углероду и водороду проведен по методу Хельшера, контрольные сжигания проводили с помощью стандартного образца — N-метил-D-глюкамина. Содержание лантанидов в комплексах определяли комплексонометрическим методом с индикатором арсеназо I.

Масс-спектры получены на масс-спектрометре 7070 EQ VG Analytical (энергия пучка ксенона 6 эВ, *m*-нитробензиловый спирт в качестве матрицы). ТСХ осуществляли на пластинках Silufol-UV-254, проявление осуществляли в парах йода или раствором нингидрина. Спектры ¹H ЯМР получены на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в CDCl₃ с внутренним стандартом TMS при температуре 25 °С.

Спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали при помощи спектрофотометров Specord UV/VIS и Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR, а в ИК-области (4000–400 см⁻¹) — на спектрофотометрах Specord IR-75 и Shimadzu FT-IR 8400S (в таблетках с KBr и в CHCl₃).

Спектры возбуждения люминесценции, молекулярной и 4f-люминесценции ионов Yb(III) в комплексах регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog FL 3-22, Horiba Jobin Yvon (Xe-лампа 450 W), снабженном для измерений как при комнатной температуре, так и при 77 К (ФЭУ R928P для видимой области и охлаждаемое до 77 К фотосопротивление InGaAs для ИК-области).

Результаты и их обсуждение

Наличие определенного количества заместителей различной природы оказывает влияние практически на все физико-химические и спектральные свойства исследованных соединений. Данные элементного анализа и масс-спектрометрии (табл. 1) позволяют заключить, что ионы лантанидов образуют с лигандами L1H₃-L8H₄ комплексы состава лантанид — лиганд = 1:1. При этом в состав комплексов с моно-, три- и тетразамещенными лигандами не входит анион взятой для синтеза соли (Cl⁻), тогда как в случае лигандов L2H₂ и L4H₂ образуются комплексные соединения, включающие противоион соли лантанида.

Таблица 1

Данные элементного анализа и масс-спектрометрических измерений комплексов лантанидов с каликс[4]аренами

Комплекс	m/z (FAB), (%)	Элементный анализ (рассчитано/ найдено), %		
		C	H	Ln
[YbL1(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=2	1074[(M+H) ⁺]	64.8/64.3	6.2/6.5	16.1/15.7
[YbL2H ₂ Cl ₃ (MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=3	1397[(M+H) ⁺]	60.2/59.8	5.7/6.1	12.4/12.8
[YbL3(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=1	903[(M+H) ⁺]	63.8/63.9	6.8/7.2	19.1/19.4
[YbL4Cl(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=1	982[(M+H) ⁺]	61.1/61.4	6.9/6.6	17.6/17.2
[YbL5H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=3	972[M ⁺]	60.5/60.6	6.9/7.4	17.8/17.4
[YbL6H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=2	998 [M ⁺]	60.0/60.3	6.7/7.1	17.3/17.0
[YbL7H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=1	1024[M ⁺]	59.8/59.3	6.2/6.4	16.9/17.3
[YbL8H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=1	1082[M ⁺]	58.8/59.1	6.1/6.5	16.0/ 15.9
[LuL1(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=2	1076[(M+H) ⁺]	64.7/64.2	6.2/6.6	16.3/16.0
[LuL2H ₂ Cl ₃ (MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=3	1399[(M+H) ⁺]	60.1/59.6	5.7/6.1	12.5/13.0
[LuL3(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=1	905[(M+H) ⁺]	63.8/63.4	6.8/7.2	19.3/19.0
[LuL4Cl(MeCN) _x](MeCN) _y , x+y=1	984[(M+H) ⁺]	61.0/61.1	6.9/6.6	17.8/16.4
[LuL5H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=3	974[M ⁺]	46.7/46.4	6.1/5.7	11.9/12.3
[LuL6H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=2	1000[M ⁺]	59.9/59.4	6.6/6.8	16.0/15.8
[LuL7H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=1	1026[M ⁺]	59.6/59.2	6.2/6.5	17.0/17.4
[LuL8H(MeOH) _x](MeOH) _y , x+y=1	1084[M ⁺]	58.7/58.4	6.0/6.4	16.1/16.6

В ИК-спектрах комплексов лантанидов с L1H₃, L3H₃-L8H₄ интенсивность полос поглощения валентных колебаний ОН-групп в области 3100–3400 см⁻¹ значительно снижается, что подтверждает замеще-

ние атомов водорода фенольных групп ионами лантанидов. Следует отметить, что в ИК-спектрах $L3H_3$ присутствует уширенная полоса при 3295 см^{-1} , которая не может быть однозначно отнесена к колебаниям $\nu(\text{O-H})$ либо $\nu(\text{N-H})$ связей. Полосы этих связей накладываются друг на друга, а значительное уширение свидетельствует о наличии водородных связей в молекуле макроцикла. Аналогичная полоса при 3371 см^{-1} наблюдается в ИК-спектре $L4H_2$, меньшее уширение которой свидетельствует о нарушении системы водородных связей за счет наличия двух аминоэтоксигрупп (рис. 2).

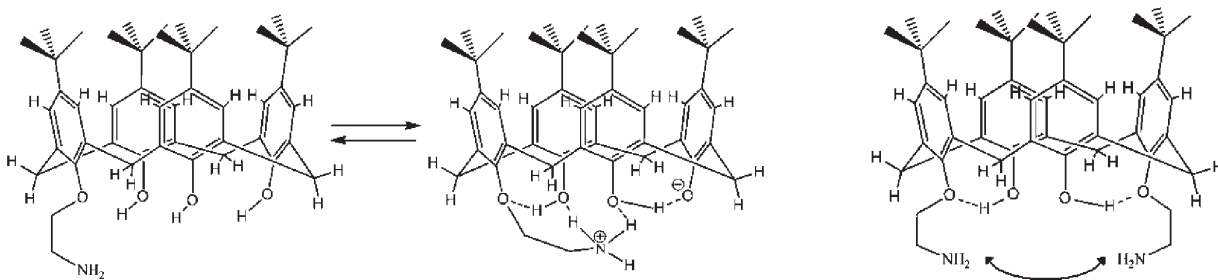


Рис. 2. Схематичное изображение водородных связей в молекулах $L3H_3$ и $L4H_2$

Кроме того, отсутствие в ИК-спектрах всех комплексов с $L5H_4$ – $L8H_4$ интенсивных полос $\nu(\text{C=O})$ в области 1740 – 1750 см^{-1} , также как и полос поглощения деформационных колебаний OH- и COOH- групп в области «отпечатков пальцев» (730 – 780 , 800 – 830 , 880 – 910 , 1180 – 1250 см^{-1}), свидетельствует о связи их с ионом лантанида. На это указывает также появление полос в области 1595 – 1600 см^{-1} и 1440 – 1470 см^{-1} , относящихся $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$, соответственно. Необходимо отметить, что в отличие от LnL8H , для комплексов LnL5H – LnL7H наблюдается также коротковолновый сдвиг полосы $\nu(\text{-CH}_2\text{-OAr})$ в области 1030 – 1050 см^{-1} на 20 – 50 см^{-1} по сравнению со спектрами лигандов, свидетельствующий об участии эфирных атомов кислорода в координации ионов металла.

Что касается лантанидсодержащих комплексов с $L2H_2$, то по результатам ИК-спектроскопических исследований способ координации лантанида точно определить не удалось. Однако несущественные изменения интенсивности и положения деформационных колебаний OH- групп позволяют предположить, что они не участвуют в координации металла.

Таким образом, лиганды $L1H_3$ – $L3H_3$ и $L5H_4$ – $L8H_4$ формируют координационный узел лантанида за счет замещения атомов водорода фенольных/карбоксильных групп, донорных атомов заместителей нижнего обода и соответствующего количества молекул растворителя с реализацией координационных чисел 7–9.

Исследования методом ^1H ЯМР-спектроскопии позволяют устанавливать конформационные свойства каликсаренов в растворах по изменению химических сдвигов *трет*-бутильных групп, экваториальных и аксиальных протонов метиленовых мостиков и протонов ароматических колец. В ЯМР-спектрах моно- ($L1H_3$, $L3H_3$, $L5H_4$) и тризамещенных ($L7H_4$) лигандов, сиг-

налы протонов *трет*-бутильных групп проявляются в виде трех синглетов с интенсивностью 1:2:1, самый интенсивный из которых (18H) принадлежит протонам противоположных эквивалентных фенольных колец (рис. 3). В то же время спектры симметричных 1,3-дизамещенных производных (L2H₃, L4H₃, L6H₄) содержат по два синглета от протонов *трет*-бутильных групп равной интегральной интенсивности, а тетракарбоксихаликс[4]арена (L8H₄) — синглет с интенсивностью 36 H. Полученные данные по интенсивности и положению протонов *трет*-бутильных групп наглядно демонстрируют влияние симметричного и/или асимметричного расположения заместителей нижнего обода на геометрию халикс[4]ареновой матрицы в целом.

О положении заместителей можно судить по виду и значению химических сдвигов сигналов протонов метиленовых мостиков, соединяющих фенольные кольца макроцикла. Они проявляются в спектрах несимметрично замещенных халикс[4]аренов (L1H₃, L3H₃, L5H₄, L7H₄) в виде четырех дублетов с интенсивностью по 2H каждый и константами спин-спинового взаимодействия 12.8–13.7 Гц в зависимости от природы заместителей, а симметрично-замещенных (L2H₂, L4H₂, L6H₄, L8H₄) — в виде двух дублетов с интенсивностью по 4 H каждый. При этом сигналы протонов ароматических колец проявляются в виде пары дублетов интенсивностью по 2H и пары синглетов интенсивностью по 2H каждый в спектрах несимметричных или двух синглетов — в спектрах симметричных лигандов. Такой вид спектров характерен для конформации «конус» [8].

Необходимо отметить, что наличие уширенного синглета в спектре L3H₃ при $\delta=5.5$ м.д. указывает на то, что в образовании внутримолекулярной водородной связи вовлечены протоны как гидроксильных, так и аминогруппы. В то время как сигналы протонов аминогрупп L4H₂, не участвующие в образовании водородных связей, проявляются в виде синглета в области 3.2 м.д. В спектрах карбоксипроизводных L5H₄–L7H₄ уширенный сигнал протонов OH-групп в области слабых полей (9.0–10.4 м.д.) свидетельствует об их участии в формировании водородных связей.

Таким образом, по данным ПМР-спектроскопии можно сделать вывод о том, что все лиганды L1H₃–L8H₄ стабилизированы в растворе в конформациях «конус»/«уплощенный конус»; 1,3-дизамещенные производные халикс[4]аренов обладают симметрией, приближенной к C_{2v} — более высокой по сравнению с моно- и тризамещенными (C_{1v}), а тетракарбоксихаликс[4]арен — симметрией C_{4v}, а моноамино- и карбоксипроизводные характеризуются наличием цикла внутримолекулярных водородных связей.

В ПМР-спектрах комплексов лигандов L1H₃, L3H₃–L8H₄ с диамагнитным ионом лютеция отсутствуют сигналы протонов гидроксильных и карбоксильных групп, что указывает на замещение их на ион лантанида. Наблюдаемое уменьшение числа сигналов протонов *трет*-бутильных заместителей в спектрах комплексов LuL1, LuL3, LuL5H, LuL7H свидетельствует о некотором «выравнивании» структуры комплекса по сравнению с несимметричными лигандами. Образование комплексов на основе симметричных лигандов не изменяет количество и интенсивность сигналов протонов этих групп, что указывает на сохранение симметрии при комплексообразовании. Значитель-

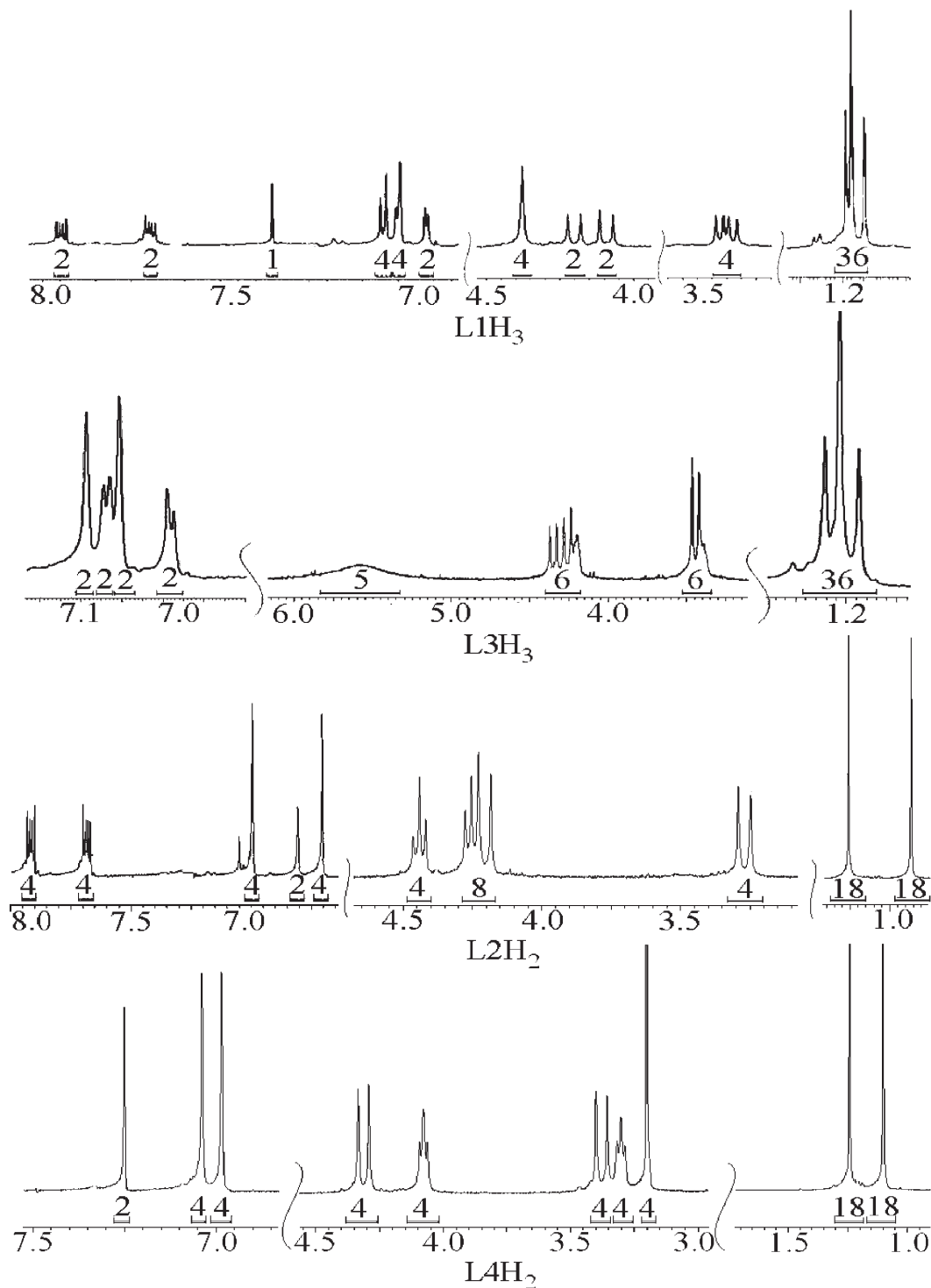


Рис. 3. ПМР-спектры amino- и фталиимидпроизводных каликс[4]аренов

ные сдвиги сигналов протонов ароматических ядер ($\Delta\delta = +0.12 - +0.22$ м.д.) и CH_2CO -групп ($\Delta\delta = +0.08 - +0.14$ м.д.) по сравнению с сигналами протонов в спектрах лигандов L3H_3 , L4H_2 , L5H_4 – L7H_4 объясняются участием эфирных атомов кислорода в координации металла в этих комплексах.

В спектрах поглощения всех исследованных каликс[4]аренов (табл. 2) присутствуют две характерные для данных соединений полосы в области

260–290 нм (34500–38500 см⁻¹; lg ε=3.5–4.1), которые соответствуют π→π*-переходам ароматических фрагментов.

Таблица 2

**Спектрально-люминесцентные характеристики каликс[4]аренов
L1H₃–L8H₄ и их лютецийсодержащих комплексов**

Соединение/ растворитель	λ _I /λ _{II} , нм (lg ε _I /ε _{II})	λ _{III} , нм (lg ε _{III})	λ _{фл} , нм	τ _{фл} , нс	λ _{фосф} , нм
L1H₃ CH ₃ CN ДМФА	269/275 (4.1/пл.)	-	399	6.7	434
	271/278 (3.9/4.0)	-	405	3.3/10.5	437
LuL1/CH₃CN	273/281 (3.7/4.0)	316 (3.1)	395	3.2	442
L2H₂ CH ₃ CN ДМФА	271/278 (4.1/4.0)	-	400	3.3	433
	273/280 (4.0/4.1)	-	402	-	432
LuL2H₂Cl₃ CH ₃ CN	270/278 (3.6/3.7)	-	392	-	433
L3H₃ CH ₃ CN ДМФА	274/283 (3.8/3.9)	-	397	8.7	440
	276/295 (3.9/3.5)	-	407	3.4/17.3	442
LuL3/CH₃CN	278/297 (3.7/3.7)	320 (2.9)	398	4.5	448
L4H₂ CH ₃ CN ДМФА	273/280 (3.7/пл.)	-	393	8.4	423
	270/276 (3.8/3.8)	-	404	4.0/14.2	423
LuL4Cl/CH₃CN	275/285 (3.5/3.6)	324 (3.3)	390	4.6	440
L5H₄ ДО ДМФА	274/283 (3.8/3.9)	-	402	9.2	420
	280/286 (3.9/ пл.)	-	410	9.6	429
LuL5H/ДО	283/290 (3.7/ пл.)	307 (2.8)	392	6.6	410
L6H₄ ДО ДМФА	268/280 (3.8/3.9)	-	395	6.4	406
	288/296 (3.9/пл.)	-	411	4.2/15.3	422
LuL6H/ДО	273/286 (3.6/ пл.)	312 (3.0)	381	6.0	410
L7H₄ ДО ДМФА	264/270 (3.7/3.7)	-	399	15.4	412
	278/285 (пл./ 3.7)	-	405	3.4/13.5	436
LuL7H/ДО	278/284 (3.5/3.5)	320 (2.9)	406	8.9	452
L8H₄ ДО ДМФА	260/267 (3.7/3.8)	-	392	5.7	424
	279 (3.7)	-	409	4.8/18	439
LuL8H/ДО	277(3.9)	328 (3.2)	411	9.8	445

Полосы поглощения фталимидных фрагментов $L1H_3$ и $L2H_2$ накладываются на полосы фенольных колец, что приводит к увеличению молярных коэффициентов поглощения по сравнению с аминоэтоксипроизводными.

В спектрах поглощения растворов карбоксизамещенных лигандов $L5H_4$ – $L8H_4$ при увеличении числа $COOH$ -заместителей наблюдаются гипсохромные сдвиги полос поглощения, хотя молярные коэффициенты экстинкции, а, следовательно, и соотношение интенсивностей полос остается постоянным. Данные изменения в спектрах поглощения в ряду карбоксипроизводных, очевидно, могут быть связаны со структурными изменениями в цепи внутримолекулярных водородных связей, которые формируют заместители нижнего обода [9].

Значительное различие спектров поглощения $L1H_3$ – $L8H_4$ в среде диметилформамида, ацетонитрила и диоксана можно отнести к взаимодействию молекул лигандов с молекулами растворителей. Так, в спектре $L3H_3$ в ДМФА вместо двух близко расположенных максимумов наблюдается один при 276 нм и появляется «плечо» ($\lambda_{\text{макс.}}=295$ нм, $\lg \epsilon=3.48$), свидетельствующее об ионизации гидроксильных групп. В соответствии с [10] можно предположить, что молекулы этого соединения находятся в виде цвиттер-ионов. Данные изменения аналогичны происходящим при комплексообразовании с ионами металлов, поскольку в обоих случаях образуются феноксид-анионы.

Образование лантанидсодержащих комплексов с $L1H_3$, $L3H_3$ – $L8H_4$ приводит к батохромному сдвигу максимумов спектров поглощения на 22–48 нм и уменьшению их интенсивности в среднем на 10 % (табл. 2). Появление широкого «плеча» в области 305–330 нм в спектрах комплексов и одинаковый характер их для ионов $Yb(III)$ и $Lu(III)$ указывает на участие фенольных OH -групп в комплексообразовании и идентичном способе координации ионов лантанидов.

Спектры возбуждения молекулярной люминесценции $L1H_3$ – $L8H_4$ по форме идентичны спектрам поглощения, но смещены батохромно на 25–50 нм. В спектрах возбуждения $L1H_3$ и $L2H_2$ максимумы при 320 и 360 нм принадлежат каликс[4]ареновой матрице, так как фталимид при длине волны возбуждения 360 нм не флуоресцирует.

При возбуждении в области 300–320 нм растворы всех лигандов проявляют флуоресценцию в виде широкой полосы $\lambda_{\text{фл.}}=390$ – 420 нм (23810 – 25640 cm^{-1}), которая соответствует переходу с нижнего возбужденного на основной уровень (табл. 2). При замораживании до 77 К растворов в области 410–460 нм (21740 – 24390 cm^{-1}) была зарегистрирована фосфоресценция всех производных каликс[4]аренов. Таким образом, эмиссия при комнатной температуре является флуоресценцией с очень малым вкладом фосфоресценции.

Изменения, свидетельствующие о координации лигандов с молекулами растворителя, в частности, ДМФА, наблюдаются не только в спектрах поглощения, но и в спектрах молекулярной флуоресценции каликс[4]аренов: сдвиг в длинноволновую область составляет 5–15 нм для разных лигандов.

Подтверждением этого также являются биэкспоненциальные зависимости времени затухания флуоресценции, наблюдаемые для данных лигандов в координирующем растворителе, в то время как для аналогичных растворов в 1,4-диоксане или ацетонитриле получены моноэкспоненциальные зависимости.

Известно, что эффективность 4f-люминесценции комплексов лантанидов находится в определенной зависимости от расположения наиболее низких триплетных состояний макроциклического лиганда. Энергия наиболее низкого возбужденного уровня в комплексах с лютецием уменьшается в ряду лигандов $L8H_4 - L4H_2 - L6H_4 - L3H_3 - L7H_4 - L1H_3 - L2H_2 - L5H_4$ с 25510 до 24880 $см^{-1}$ и наглядно демонстрирует, что люминесценция в результате внутримолекулярного переноса энергии от органической части комплекса к ионам Yb(III) (10300 см^{-1}) возможна для всех лигандов.

В спектрах люминесценции комплексов иттербия фиксируется полоса, соответствующая единственному переходу в низкочастотной области спектра 960 — 1030 нм ($\lambda_{\text{макс}} = 978 - 984\text{ нм}$), обусловленная переходом с подуровней возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ на подуровни основного состояния ${}^2F_{7/2}$. Положения максимумов и структура спектров люминесценции совпадают практически для всех комплексов (рис. 4).

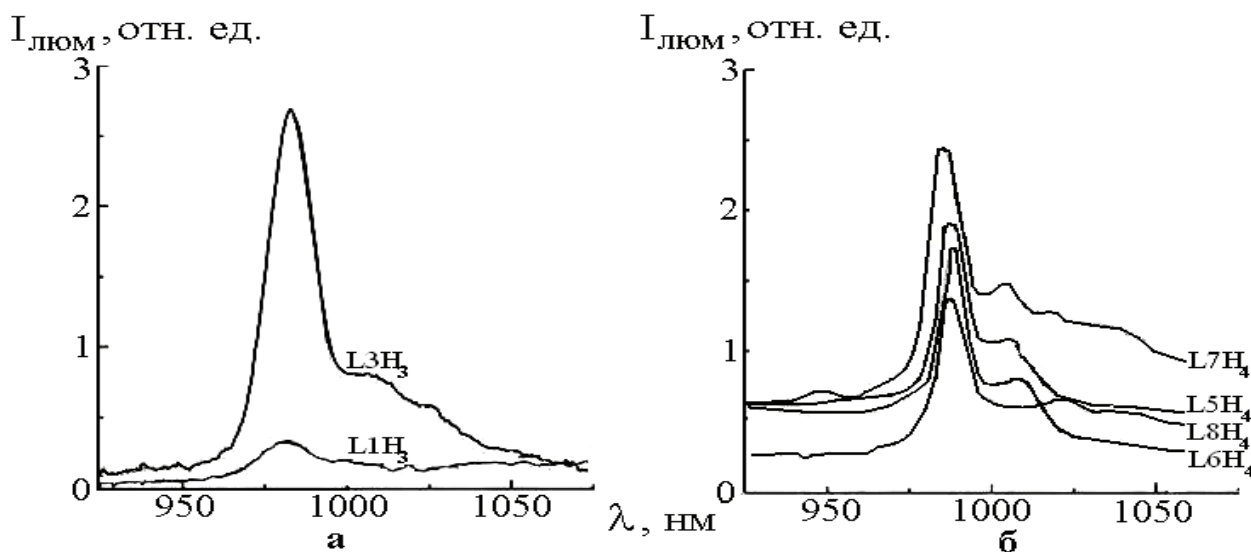


Рис. 4. Спектры люминесценции ионов иттербия в комплексах с фталимид-, амино-(а) и карбоксипроизводными (б) каликс[4]арена (CH_3CN , 10^{-3} моль/л)

В табл. 3 приведены положения максимумов и значения квантовых выходов (ϕ) 4f-люминесценции растворов комплексов с изученными каликс[4]—аренами (ацетонитрил, 10^{-3} моль/л).

Как следует из табл. 3, наибольшее значение ϕ наблюдаются для комплексов ионов Yb(III) с лигандом $L7H_4$, функционализированным по нижнему ободу тремя $COOH$ -группами, по которым, согласно вышеизложенным данным, и осуществляется координация лантанида. В отличие

от фталимидных и аминоэтоксипроизводных лигандов последовательное замещение протонов фенольных групп карбоксиметоксильными, заметно влияет на интенсивность 4f-люминесценции сигнала иттербийсодержащих соединений: квантовый выход комплексов Yb(III) увеличивается в ряду: тетра- < ди- < моно- < трикарбоксикаликс[4]арен. Наблюдаемые изменения, возможно, связаны с уменьшением количества молекул растворителя (от трех до одного) во внутренней координационной сфере ионов лантанидов в данных комплексах.

Таблица 3

**Спектрально-люминесцентные характеристики
комплексов производных каликс[4]аренов с иттербием**

Комплекс	$\lambda_{\text{возб.}}$, нм	$\lambda_{\text{люм.}}$, нм	$\phi \cdot 10^3$
YbL1	318	979	0.9
YbL2H ₂ Cl ₃	316	979	0.4
YbL3	320	983	1.9
YbL4Cl	322	984	1.6
YbL5H	300	982	3.7
YbL6H	330	982	3.2
YbL7H	321	978	4.0

Интересно отметить, что интенсивность 4f-люминесценции ионов иттербия в комплексах с аминоэтоксипроизводными оказалась значительно выше по сравнению с фталимидзамещенными лигандами (рис. 4, а). Очевидно, причина заключается в том, что фенольные атомы кислорода каликс[4]арена и донорные атомы азота и кислорода фталимидных фрагментов конкурируют при образовании связи с ионами иттербия, т.е. фталимидные фрагменты фактически являются внутримолекулярными экстралигандами. Расстояние от иона иттербия до фенольных атомов кислорода при условии его координации с фталимидными фрагментами в комплексе с дифталимидзамещенным каликсареном, рассчитанное методом ММ⁺ в программе HYPERCHEM® 8.0 (вместо лантанид-иона в расчетах использовали изоструктурный ион кальция), составило 3.8–3.9 Å, а для диаминэтоксипроизводного — 2.2–2.4 Å. Вероятно, увеличение расстояния до каликс[4]—аренового хромофора, понижает эффективность переноса энергии возбуждения с последнего на ион иттербия.

Таким образом, проведены синтез и идентификация фталимидных и аминоэтоксикаликс[4]аренов, а также комплексов их и карбоксизамещенных лигандов с лантанидами. Установлено влияние природы и числа азот- и карбоксисодержащих заместителей на спектральные характеристики каликс[4]аренов L1H₃–L8H₄. Определена координация ионов лантани-

дов в комплексах с лигандами L1H₃–L8H₄. Впервые получены и проанализированы спектрально-люминесцентные характеристики комплексов. Установлено, что наиболее эффективная 4f-люминесценция ионов Yb(III) в ИК-области наблюдается для комплексов с карбоксикаликс[4]аренами L5H₄–L7H₄, а в комплексах лантанидов с аминаликаликс[4]аренами L3H₃ и L4H₂ наблюдаются более высокие 4f-люминесцентные характеристики по сравнению с фталимидпроизводными L1H₃ и L2H₂.

Литература

1. Ramirez F., de M. Charbonniere L., Muller G. et al. A p-tert-butylcalix[4]arene functionalised at its lower rim with ether-amide pendant arms acts as an inorganic–organic receptor: structural and photophysical properties of its lanthanide complexes // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 2001. — № 21. — P. 3205–3213.
2. Liang Z., Liu Zh., Gao Y. Selective colorimetric chemosensor based on calixarene framework for lanthanide ions — Dy³⁺ and Er³⁺ // Tetrahedron Lett. — 2007. — Vol. 48, № 20. — P. 3587–3590.
3. Shinkai S. Calixarenes — the third generation of supramolecules // Tetrahedron. — 1993. — Vol. 49, № 40. — P. 8933–8968.
4. Rainer L. Calixarenes in analytical and separation chemistry // Fresenius J. Anal. Chem. — 2000. — № 367. — P. 103–128.
5. Алексеева О. О., Лук'яненко О. П., Шнейдер Н. В., Головенко М. Я. Синтез похідного *n*-*tert*-бутилкалікс[4]арену, що містить залишки ¹⁴C-оцтової кислоти // Ukrainian Bioorganic Acta. — 2009. — № 1. — С. 28–31.
6. Arnaud-Neu F., Fanni S., Guerra L. et al. Cation complexation by chemically modified calixarenes // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. — 1995. — P. 113–119.
7. Sabbatini N., Guardigli M., Mecati A. et al. Encapsulation of lanthanide ions in calixarene receptors. A strongly luminescent terbium complex // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1990. — P. 878–879.
8. Gutsche C. D. Calixarenes. — 2nd ed. — RSC Publ., UK, 2008. — 276 p.
9. Arnaud-Neu F., Barrett G., Harris S. et al. Cation complexation by chemically modified calixarenes. 5. Protonation constants for calixarene carboxylates and stability constants of their alkali and alkaline-earth complexes // Inorg. Chem. — 1993. — Vol. 32, № 12. — P. 2644–2650.
10. Gutsche C. D., Nam K. C. Calixarenes. 22. Synthesis, properties, and metal complexation of aminocalixarenes // J. Am. Chem. Soc. — 1988. — Vol. 110, № 18. — P. 6153–6162.

Є. М. Фадєєв¹, О. В. Снурнікова², О. П. Лук'яненко², О. О. Алексєєва²,
Н. В. Русакова²

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра органічної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

²Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, відділ хімії
лантанідів,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

СИНТЕЗ І СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КАЛІКС[4]АРЕНІВ, МОДИФІКОВАНИХ КАРБОКСИЛЬНИМИ, ФТАЛІМІДНИМИ ТА АМІНОЕТОКСИ-ГРУПАМИ, ТА ЇХ ЛАНТАНІДВМІСНИХ КОМПЛЕКСІВ

Резюме

Отримано похідні *n-tert*-бутилкалікс[4]арену, модифікованого карбоксильними, фталімідними та аміноетокси-групами за нижнім вінцем, а також їх комплексів з лантанідами (ітербієм та лютецієм). Проаналізовано спектрально-люминесцентні властивості отриманих сполук.

Ключові слова: калікс[4]арени, ітербій, лютецій, люминесценція.

Y. M. Fadeyev¹, O. V. Snurnikova², O. P. Lukyanenko², O. O. Alyeksyeyeva²,
N. V. Rusakova

¹Odessa I. I. Mechnikov National University,
Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences
of Ukraine,
Department of Chemistry of Lanthanides,
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

SYNTHESIS AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF CALIX[4]ARENES MODIFIED WITH CARBOXYLIC, PHTHALIMIDE AND AMINOETHOXY-GROUPS, AND THEIR LANTHANIDE- CONTAINING COMPLEXES

Summary

p-tert-Butylcalix[4]arene derivatives modified with carboxylic, phthalimide and aminoethoxy-groups on the lower rim as well as their lanthanide (ytterbium and lutetium) complexes were synthesized. Spectral-luminescent properties of obtained compounds were analyzed.

Key words: calix[4]arenes, ytterbium, lutetium, luminescence.