

С. Н. Судакова, Л. З. Нафикова, С. В. Бухаров,
С. Н. Подъячев

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТЕТРА- β -ДИКЕТОНОВ КАЛИКС[4]АРЕНА И КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА С ИОНОМ Tb^{3+}

Ключевые слова: каликс[4]арен, каликс[4]резорцин, 1,3-дикетон, комплексы тербия, УФ-спектрофотометрия.

Методом УФ-спектроскопии изучены комплексообразующие свойства каликс[4]арена и каликс[4]резорцина, замещенных по верхнему ободу β -дикетонными группами. Методом Джоба была установлена стехиометрия образующихся комплексов с ионом Tb^{3+} при различных соотношениях металла, лиганда и триэтиламина в растворах ДМСО.

Keywords: calix[4]arene, calix[4]resorcine, 1,3-diketone, terbium complex, UV-spectroscopy.

Complex formation properties of calix[4]arene and calix[4]resorcine substituted at upper rim by β -diketon groups were investigated by UV-spectroscopy. By the use of Job's method the stoichiometry of these complexes with Tb^{3+} ion was established under varying the metal, ligand and Et_3N ratio.

Введение

β -Дикетоны – достаточно хорошо изученный класс соединений, которые до сих пор привлекают внимание ученых благодаря их уникальным координационным свойствам [1,2]. Они представляют собой удобную модель для исследования теоретических вопросов химии координационных соединений. Высокая комплексообразующая способность этих соединений обуславливает разнообразные аспекты их применения в качестве катализаторов процессов окисления, присоединения, полимеризации, для разделения смесей редкоземельных элементов, для получения металлических и оксидных покрытий и экстракционно-фотометрического определения ионов металлов [3].

В настоящее время все большее значение приобретает создание полидентатных лигандов, способных формировать координационные кластеры и супрамолекулярные структуры. Для этих целей весьма удобными являются каликс[4]арены и каликс[4]резорцины, используемые в качестве молекулярной платформы для закрепления различных функциональных групп [4].

Ранее нами был осуществлен синтез и проведено исследование физико-химических и комплексообразующих свойств тетра- β -дикетонных производных, полученных на основе классического каликс[4]арена 1 и каликс[4]резорцина 2 (рис. 1) [5,6].

Продолжая исследования в этом направлении, в данной работе мы провели сравнительный анализ комплексообразующих свойств соединений 1 и 2 с ионом Tb^{3+} .

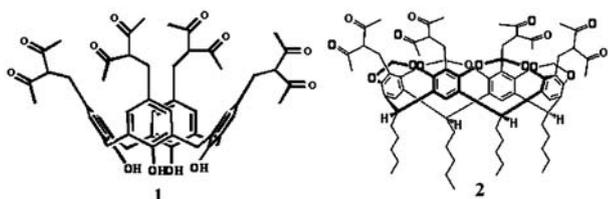


Рис. 1 – Структура соединений 1 и 2

Комплексообразующие свойства соединений 1 и 2 изучались методом УФ-спектрофотометрического

титрования при различных соотношениях лиганда (L), иона тербия (Tb^{3+}) и триэтиламина (Et_3N) в растворах ДМСО. На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения, полученные для растворов этих соединений при соотношении L: Tb^{3+} 1:1 и варьировании мольного содержания триэтиламина от 0 до 12.

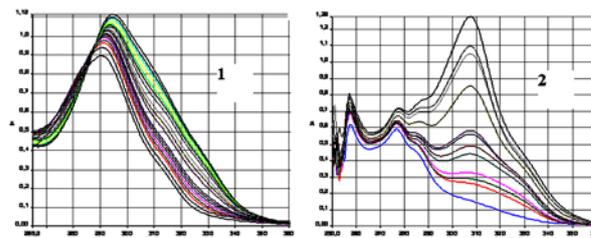


Рис. 2 – УФ-спектры поглощения комплексов соединений 1 и 2 при соотношении L: Tb^{3+} 1:1 при варьировании мольного содержания Et_3N в растворах ДМСО.

$C[L_1] = C[Tb^{3+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $C[Et_3N] = (0-12) \cdot 10^{-4}$ М.
 $C[L_2] = C[Tb^{3+}] = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C[Et_3N] = (0-12) \cdot 10^{-4}$ М

Следует сразу отметить, что добавление 12 кратного избытка Et_3N по отношению к лиганду в отсутствие Tb^{3+} практически не меняет вид спектров поглощения лигандов 1 и 2. В присутствии же ионов Tb^{3+} в случае соединения 1 мы наблюдаем появление полосы поглощения комплекса L: Tb^{3+} в виде бокового плеча в диапазоне длин волн от 300 до 330 нм (рис. 2). Появление этого плеча в УФ-спектре соединения 1 может свидетельствовать о накоплении в растворе енольной формы лиганда, обусловленной образованием комплекса. Изменение интенсивности поглощения комплекса L: Tb^{3+} в процессе титрования фиксировалось нами на длине волны 320 нм, как наиболее оптимальное для анализа процесса комплексообразования.

УФ-спектры растворов соединения 2 выглядят иначе. В них мы наблюдаем появление интенсивного пика поглощения с максимумом при ~ 308 нм, который «растет» при увеличении мольного со-

держания Et_3N (рис. 2), что также свидетельствует о накоплении в растворе комплекса L:Tb^{3+} .

В ходе эксперимента было замечено, что для установления равновесия при комплексообразовании соединения 2 с Tb^{3+} требуется гораздо большего времени, чем для соединения 1. Об этом можно судить по увеличению оптической плотности растворов, которые исследовались на УФ - спектрофотометре с временным промежутком от нескольких часов до нескольких суток (рис. 3).

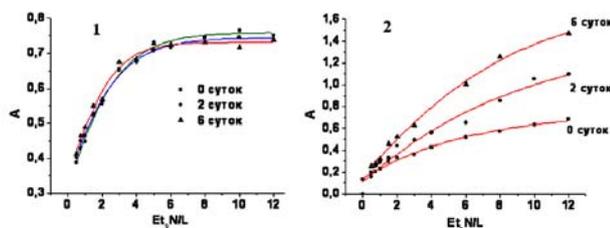


Рис. 3 – Изменение зависимости оптической плотности (A) растворов соединений 1 и 2 (L:Tb^{3+} 1:1) в ДМСО от относительного мольного содержания в них Et_3N с течением времени

Этот факт может быть обусловлен протеканием в растворах гидролиза иона Tb^{3+} и образованием на промежуточной стадии гидроксокомплексов, которые с течением времени перестраиваются в более термодинамически устойчивые комплексы Tb^{3+} с лигандом 2.

Наличие такого длительного установления равновесия для соединения 2, по-видимому, обусловлено его более «жестким», по сравнению с 1, молекулярным каркасом из-за дополнительных мостиковых $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$ связей, приводящих к формированию кавитандной структуры. Образующиеся комплексы менее лабильны, что и обуславливает необходимость более продолжительного времени для установления равновесия в системе.

С учетом вышеизложенных фактов, для корректной оценки мольного количества Et_3N , задействованного в образовании комплексов соединений 1 и 2 с Tb^{3+} и определения степени депротонизации лигандов в процессе их комплексообразования, все приготовленные растворы выдерживали в течение двух и более суток до достижения в них равновесия.

Анализ полученных графиков зависимостей оптической плотности A от мольной доли триэтиламина ($\text{Et}_3\text{N/L}$) при соотношении L:Tb^{3+} 1:1 для соединений 1 и 2 с Tb^{3+} в итоге происходит с отрывом четырех протонов от молекулы лиганда.

Для определения стехиометрии образующихся в растворах ДМСО комплексов соединений 1 и 2 нами был использован графический метод Джоба. Серии растворов готовили, варьируя мольное соотношение лиганда и металла при фиксированном мольном содержании Et_3N в растворах каждой серии. Растворы, как и в выше описанном эксперименте выдерживались в течение нескольких суток до достижения в них равновесия. На основе полученных данных были построены графики Джоба (рис. 4).

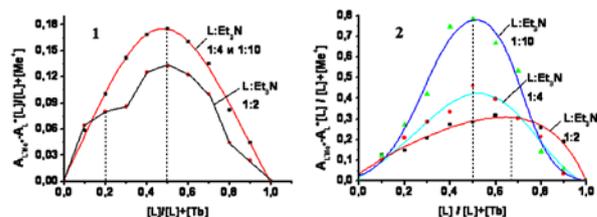


Рис. 4 – График Джоба для соединений 1 и 2 при мольных соотношениях $\text{L:Et}_3\text{N}$ 1:2, 1:4 и 1:10. Для соединения 1 $[\text{L}]+[\text{Tb}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ М; для соединения 2 $[\text{L}]+[\text{Tb}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ М

Из графиков видно, что в случае соединения 2 при содержании в растворе триэтиламина $\text{L:Et}_3\text{N}$ 1:2 (рис. 4), наблюдается только один максимум при мольной доле лиганда 0.67, что соответствует комплексу состава L:Tb^{3+} 2:1. В случае соединения 1 наблюдаются несколько переломов, что очевидно обусловлено образованием нескольких типов комплексов. Так, изгиб при 0.2 и 0.5 мольных долях лиганда 1 соответствует составам комплексов L:Tb^{3+} 1:4 и 1:1. При большем количестве триэтиламина в растворе (1:4 или 1:10) для соединения 1 графики Джоба практически совпадают, чего мы не наблюдаем для соединения 2. Однако для обоих соединений при избытке Et_3N в растворе наблюдается единственный максимум при мольной доле лиганда 0.5, что указывает на смещение равновесия в сторону образования комплекса состава L:Tb^{3+} 1:1 (рис. 4).

Следует отметить, что ранее нами было показано, что растворы с эквимольным содержанием в них L:Tb^{3+} проявляют максимальную интенсивность люминесценции [5, 6].

Экспериментальная часть

Спектры поглощения в видимой и УФ-области были записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda-35 при 298 К в ДМСО.

Растворитель ДМСО очищался двукратной перегонкой над КОН.

Заключение

Проведено сравнительное исследование комплексообразующих свойств тетра-β-дикетонных производных, полученных на основе каликс[4]ареновой и каликс[4]резорциновой платформ. Установлены некоторые особенности комплексообразования этих соединений с ионом металла Tb^{3+} в растворах ДМСО. Определена стехиометрия образующихся комплексов.

Литература

1. Zinc-mediated C–C bond sigmatropic rearrangement: a new and efficient methodology for the synthesis of β-diketones / Lezhen Li, Peijie Cai, Da Xu, Qingxiang Guo, Song Xue // *J. Org. Chem.*–2007.–V.72.–P.8131–8134.
2. Organosilicon-based multifunctional β-diketones and their rhodium and iridium complexes / Chandi Pariya, Yoseph S. Marcos, Yixun Zhang, Frank R. Fronczek, Andrew W. Mavrick // *Organometallics.*–2008.–V.27.–P.4318–4324.
3. Цыганова Е.И. Реакционная способность β-дикетонатов металлов в реакции термораспада / Е.И.Цыганова,

- Л.М.Дягилева // Успехи химии. –1996.–Т.65, №4.–С.334-349.
4. Ikeda A. Novel cavity design using calix[n]arene skeletons: Toward Molecular Recognition and Metal Binding / A. Ikeda, S. Shinkai // J. Chem. Rev.–1997.– V.97.–P.1713–1734.
5. Синтез и свойства нового макроциклического рецептора на основе замещенного по верхнему ободу каликс[4]арена / Л.З. Нафикова, С.Н. Судакова, С.Н. Подъячев, С.В. Бухаров // Вестник Казан. технол. ун-та.–2011.–Т.14,№ 16.– С.39–41.
6. Изучение комплексообразования каликс[4]резорцина, замещенного по верхнему ободу β -дикетонными группами, с ионом Tb^{3+} / Л.З. Нафикова, С.Н. Судакова, С.Н. Подъячев, С.В. Бухаров // Вестник Казан. технол. ун-та.–2012.–№8.–С.32–34.

© **С. Н. Судакова** – канд. хим. наук, науч. сотр. лаб. физикохимии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, sudakova61@mail.ru; **Л. З. Нафикова** – студ. КНИТУ; **С. В. Бухаров** – д-р хим. наук, проф. каф. ТООНС КНИТУ, bukharov_@rambler.ru; **С. Н. Подъячев** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаб. физикохимии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, sprodyachev@iorg.ru.