

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. $C[L1] = C[Tb^{3+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $C[Et_3N] = (0-12) \cdot 10^{-4}$ М. $C[L2] = C[Tb^{3+}] = 1 \cdot 10^{-4}$ 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 содержания 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 $O-CH_2-O$ 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 (Et_3N/L) при соотношении $L:Tb^{3+}$ 1:1 для соединений показал, что образование комплексов 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 $L:Et_3N$ 1:2, 1:4 и 1:10. Для соединения 1 $[L]+[Tb^{3+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ М; для соединения 2 $[L]+[Tb^{3+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ М. Из графиков видно, что в случае соединения 2 при содержании в растворе триэтиламина $L:Et_3N$ 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 долей 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 Et₃N в растворе наблюдается единственный максимум при мольной доле лиганда 0.5, что указывает на смещение равновесия в сторону образования комплекса состава L:Tb³⁺ 1:1 (рис. 4). Следует отметить, что ранее нами было показано, что растворы с эквимолярным содержанием в них L:Tb³⁺ 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 Tb³⁺ в растворах ДМСО. Определена стехиометрия образующихся комплексов.