

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

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕТРА- β -ДИКЕТОНОВ КАЛИКС[4]АРЕНА И КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНОМ Tb^{3+} ПО ДАННЫМ ИК - СПЕКТРОСКОПИИ

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

Методом ИК - спектроскопии изучены особенности комплексообразования замещенных по верхнему ободу β -дикетонными группами каликс[4]арена и каликс[4]резорцина с ионом Tb^{3+} .

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

The complex formation of calix[4]arene and calix[4]resorcine substituted at upper rim by β -diketon groups with ion Tb^{3+} were investigated by IR-spectroscopy.

Введение

Применяемые в органической химии физические методы исследования соединений весьма разнообразны [1]. Одним из широко распространенных методов идентификации веществ и изучения их химического состава является ИК-спектроскопия. Каждое химическое вещество имеет свой уникальный, только ему присущий ИК-спектр, так называемый «отпечаток пальцев», по которому можно однозначно его идентифицировать. Поэтому метод ИК-спектроскопии позволяет получить подробную информацию о составе образца, его дефектах и примесях. Этот метод также позволяет выявлять функциональные группы в молекулах, изучать их строение и следить за ходом химических реакций [2]. Достоинством метода ИК-спектроскопии является возможность исследования веществ в любом агрегатном состоянии – газе, жидкости, растворах, кристаллах или аморфной фазе [3].

Метод ИК-спектроскопии нашел широкое применение для исследования самых разнообразных классов соединений, в частности β -дикетонных, и их комплексов с металлами [4, 5, 6].

Для установления структурных особенностей, ранее полученных нами тетра- β -дикетонных производных классического каликс[4]арена 1 и каликс[4]резорцина 2 (Рис. 1) [7, 8] и синтезированных на их основе тербиевых комплексов, нами был использован метод ИК-спектроскопии.

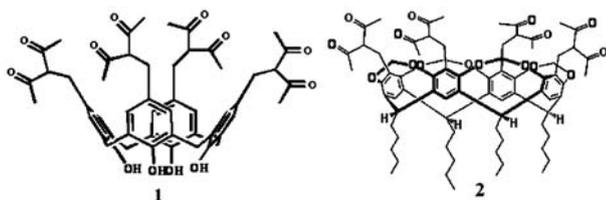
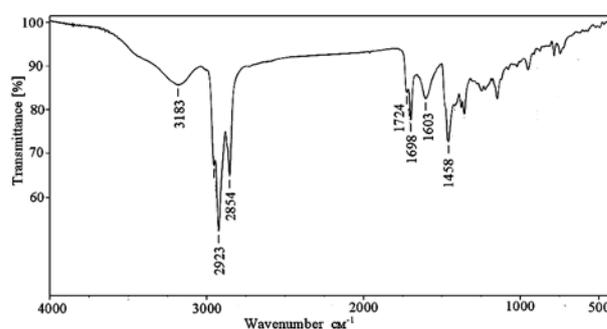
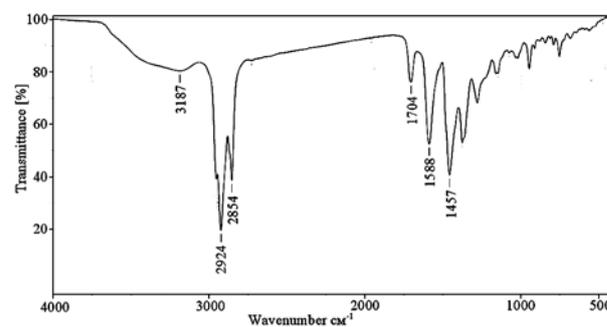


Рис. 1 – Структура соединений 1 и 2

ИК-спектры соединений 1 и 2 и их комплексов, полученных при эквимольном соотношении $L:Tb^{3+}$, представлены на рис. 2 и 3, соответственно.



а



б

Рис. 2 – ИК-спектры а) соединения 1 и б) его комплекса с Tb^{3+} , снятые в вазелине

Для ИК-спектров β -дикетонных характерным является наличие полос поглощения в области $3000-3500\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$, что связано с поглощением гидроксильных групп в енольных структурах, а также полос в области $1750-1650\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют поглощению карбонильных групп β -дикетонных фрагментов ($\nu(\text{C=O})$). Область $3000-2800\text{ см}^{-1}$, соответствующая поглощению C-H связей углеводородных радикалов $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CH}_2)$ (здесь же наблюдаются полосы вазелина); а также область $1100-1400\text{ см}^{-1}$, связанную с поглощением углеродного каркаса ($\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$) и $1050-900\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}(\text{CCC})$) для ИК-спектров данных соединений является не столь информативной для установления структурных особенностей данных соединений.

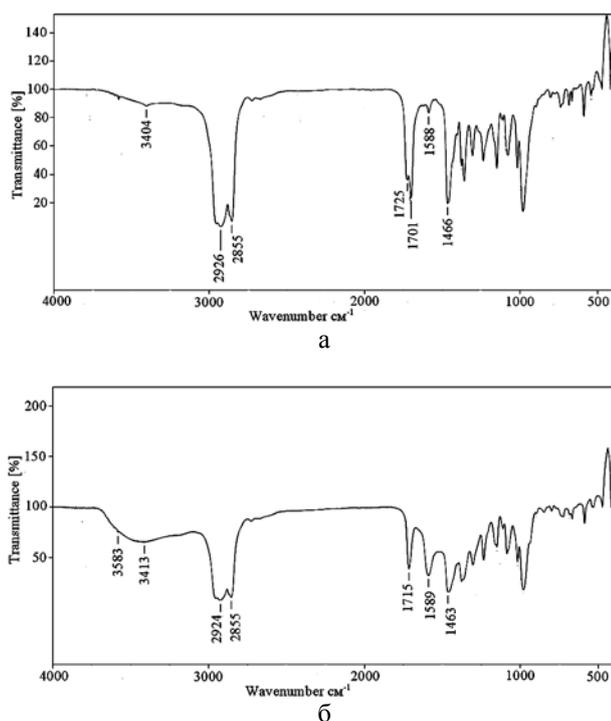


Рис. 3 – ИК-спектры а) соединения 2 и б) его комплекса с Tb^{3+} , снятые в вазелине

Для обоих соединений полоса $\nu(C=O)$ имеет дуплетный характер: 1724 см^{-1} и 1698 см^{-1} для 1; 1725 см^{-1} и 1701 см^{-1} для 2, что согласно работе [4] связано с син- и антифазными валентными колебаниями кетокарбонильных групп.

В спектрах соединений 1 и 2 мы наблюдаем полосу $\sim 1600\text{ см}^{-1}$, которая обусловлена валентными колебаниями кратных связей ароматических ядер и колебаниями резонансных структур, связанных с кетоенольной таутомерией $\nu(C=O)$ и $\nu(C=C)$ [4, 5]. Заметим, что в случае соединения 1 наблюдаемый пик довольно широк и интенсивен (Рис. 2а), а для соединения 2 имеет малую интенсивность (Рис. 3а). Это связано с тем, что в таутомерном равновесии соединения 1 в достаточном количестве присутствует енольная структура, а в соединении 2 ее содержание невелико. Это подтверждают и ЯМР-спектры, снятые для соединений 1 и 2 в $CDCl_3$. Так согласно ЯМР-спектрам в случае соединения 1 енольная структура присутствует в количестве 40%, а в случае соединения 2 ее содержание не превышает 5-10%.

Кроме того, в ИК-спектре соединения 1 мы видим широкую полосу поглощения с максимумом 3183 см^{-1} , скорее всего, связанную с валентными колебаниями ОН-фенольных фрагментов (Рис. 2а). В случае соединения 2 в этой области спектра видимого поглощения не наблюдается, поскольку соединение не содержит ОН-фенольных групп (Рис. 3а).

При рассмотрении ИК-спектров комплексов соединений 1 и 2 с ионом тербия (Рис. 2б и 3б, соответственно) можно отметить батохромный сдвиг карбонильной полосы и отсутствие ее расщепления, а также заметить появление и возрастание интенсивности полосы поглощения $\sim 1589\text{ см}^{-1}$, что согласно [5, с.202, 208] связано с колебанием резонансных структур

$C-O-Tb^{3+}$ и $C=O...Tb^{3+}$ и свидетельствует об образовании комплекса.

Кроме того в спектре комплекса соединения 1 (Рис. 2б) мы видим увеличение бокового плеча пика $\sim 3200\text{ см}^{-1}$. А в случае комплекса соединения 2 (Рис.3б) в этой области спектра также появляется широкая полоса поглощения, которая не наблюдалась в ИК-спектре лиганда. Данный факт может свидетельствовать о присутствии енольной формы, скорее всего не задействованной в комплексообразовании с тербием. Однако следует заметить, что в этой области спектра может появляться и кристаллизационная вода, входящая в состав комплексов.

Нами также были исследованы ИК-спектры комплексов соединений 1 и 2 с тербием, синтезированные при взятом в реакцию соотношении $L:Tb^{3+}$ 1:2. Было установлено, что при переходе от спектров лиганда к спектрам комплексов наблюдались изменения аналогичные описанным выше.

Экспериментальная часть

Комплексы соединений 1 и 2 с тербием получали в смеси хлороформа и метанола в присутствии избытка триэтиламина при эквимольном соотношении лиганда и соли тербия аналогично методике описанной в работе [7].

ИК спектры поглощения были записаны для веществ, находящихся в виде эмульсий в вазелиновом масле на ИК-Фурье спектрометре «Vector-22» фирмы Bruker с разрешающей способностью 4 см^{-1} и накоплением 16 сканов.

Заключение

Проведено сравнительное исследование тербиевых комплексов и структурных особенностей тетра- β -дикетонных производных, полученных на основе каликс[4]ареновой и каликс[4]резорциновой платформ, методом ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учебное пособие для вузов / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
2. Баитова Е.А. Спектроскопические методы исследования для анализа качества приборов / Е.А. Баитова, А.Н. Ватопедский, А.Д. Селиверова // Вопросы атомной науки и техники. – 2005. – Вып.1 (22). – С. 2–8.
3. Егоров Н.Б. Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов: учебно-методические указания по курсу «Физико-химические методы анализа» для магистров / сост. Н.Б. Егоров, В.В. Шагалов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 20 с.
4. Синтез трис (β -дикетон) и изучение их комплексообразования с некоторыми ионами переходных металлов / С.Н. Подъячев, С.Н. Судакова, А.К. Галиев, А.Р. Мустафина, В.В. Сякаев, Р.Р. Шагидуллин, И. Бауер, А.И. Коновалов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2006. – № 11. – С. 1926–1934.

5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами; пер. с англ. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 590 с.
6. Experimental and theoretical study of vibrational spectra of palladium(II) β -diketonates / T.V. Basova, V.G. Kiselev, E.S. Filatov, L.A. Sheludyakova, I.K. Igumenov // *Vibrational Spectroscopy*. – 2012. – V. 61. – P. 219–225.
7. 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.
8. Изучение комплексообразования каликс[4]резорцина, замещенного по верхнему ободу β -дикетонными группами, с ионом Ть³⁺ / 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. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, sudakova61@mail.ru; **Л. З. Нафикова** – студ. КНИТУ; **С. Н. Подъячев** – канд. хим. наук, науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН; **С. В. Бухаров** – д-р хим. наук, проф. каф. ТООНС КНИТУ, bukharov_@rambler.ru.