

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 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям $\nu(OH)$, что связано с поглощением гидроксильных групп в енольных структурах, а также полос в области 1750-1650 cm^{-1} , которые соответствуют поглощению карбонильных групп β -дикетонных фрагментов ($\nu(C=O)$). Область 3000-2800 cm^{-1} , соответствующая поглощению C-H связей углеводородных радикалов $\nu(CH)$, $\nu(CH_2)$ (здесь же наблюдаются полосы вазелина); а также область 1100-1400 cm^{-1} , связанную с поглощением углеродного каркаса ($\nu_{as}(CCC)$) и 1050-900 cm^{-1} ($\nu_s(CCC)$) для ИК-спектров данных соединений является не столь информативной для установления структурных особенностей данных соединений. а б 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 cm^{-1} и 1698 cm^{-1} для 1; 1725 cm^{-1} и 1701 cm^{-1} для 2, что согласно работе [4] связано с син- и антифазными валентными колебаниями кето-карбонильных групп. В спектрах соединений 1 и 2 мы наблюдаем полосу ~ 1600 cm^{-1} , которая обусловлена валентными колебаниями кратных связей ароматических ядер и колебаниями резонансных структур, связанных с кето-енольной 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 CDCl₃. 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 ~1589 см⁻¹, что согласно [5, с.202, 208] связано с колебанием резонансных структур С-О-Тb³⁺ и С=О...Тb³⁺ и свидетельствует об образовании комплекса. Кроме того в спектре комплекса соединения 1 (Рис. 2б) мы видим увеличение бокового плеча пика ~3200 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 взятых в реакцию соотношении L:Tb³⁺ 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.