

УДК 535.372:541.49:546.668

**Е. Н. Фадеев<sup>1</sup>, О. В. Снурникова<sup>2</sup>, А. П. Лукьяненко<sup>2</sup>,  
Е. А. Алексеева<sup>2</sup>, Н. В. Русакова<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
кафедра органической химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина<sup>2</sup>Физико-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.

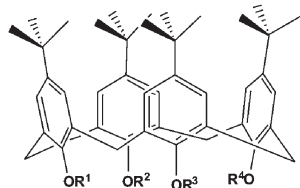


Рис. 1. Схематичные формулы производных *n*-*tert*-бутилкаликс[4]арена

- L1H<sub>3</sub>: R<sup>1</sup>= -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=-H  
 L2H<sub>2</sub>: R<sup>1</sup>= R<sup>4</sup>= -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>= -H  
 L3H<sub>3</sub>: R<sup>1</sup>= -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>; R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>= -H  
 L4H<sub>2</sub>: R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>= -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>; R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>= -H  
 L5H<sub>4</sub>: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>= R<sup>3</sup>= -H; R<sup>4</sup>=-CH<sub>2</sub>COOH  
 L6H<sub>4</sub>: R<sup>1</sup>= R<sup>4</sup>= -CH<sub>2</sub>COOH; R<sup>2</sup>= R<sup>3</sup>= -H  
 L7H<sub>4</sub>: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>= R<sup>3</sup>= -CH<sub>2</sub>COOH; R<sup>4</sup>= -H  
 L8H<sub>4</sub>: R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>= R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>= -CH<sub>2</sub>COOH

Цель настоящей работы — синтез, идентификация и установление влияния строения производных *n*-*tert*-бутилкаликс[4]арена, последовательно замещенных по нижнему ободу карбоксильными, фталимидными 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 дифталимидпроизводных (L1H<sub>3</sub> и L2H<sub>2</sub>) *n*-*tert*-бутилкаликс[4]арена с использованием в качестве алкилирующего агента β-бромэтилфталимида ранее не изучалась. В результате гидразинолиза фталимидпроизводных синтезированы соответствующие аминоэтоксигруппы (L3H<sub>3</sub>, L4H<sub>2</sub>) (схема 1).

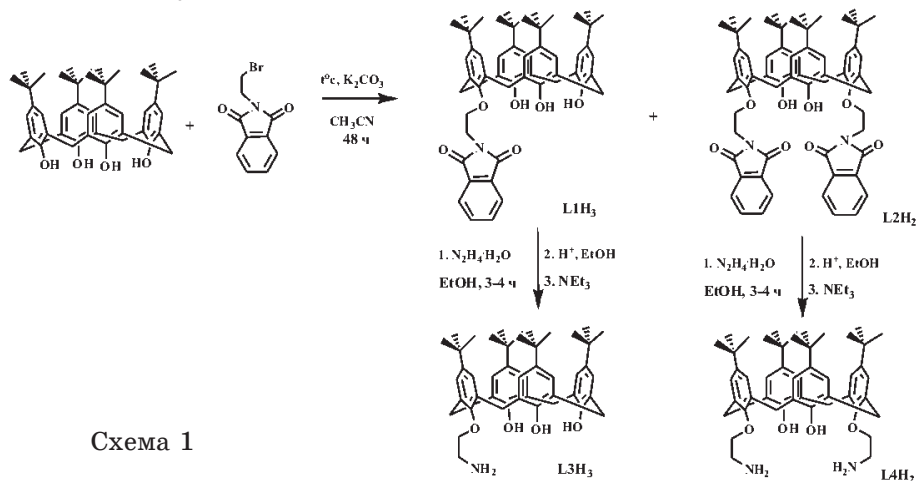


Схема 1

**25-(изоиндолил-1,3-дион)этокси-25,26,27-тригидрокси-*n*-трет-бутил-каликс[4]арен (L1H<sub>3</sub>) и 25,27-бис[(изоиндолил-1,3-дион)этокси]-26,28-дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арен (L2H<sub>2</sub>).** 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.

**L1H<sub>3</sub>:** выход 28 %. Т<sub>пл.</sub> 227–229 °С. Найдено для C<sub>54</sub>H<sub>63</sub>NO<sub>6</sub>, %: С, 78.6; Н, 7.9; вычислено, %: С, 78.9; Н, 7.7. Масс-спектр FAB, m/z: 821 (M<sup>+</sup>, 95%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, 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, ArCH<sub>2</sub>Ar, J=13.7), 3.37 д (2H, ArCH<sub>2</sub>Ar, J=13.1), 4.09 д (2H, ArCH<sub>2</sub>Ar, J=13.4), 4.20 д (2H, ArCH<sub>2</sub>Ar, J=13.1), 4.38 с (4H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N), 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<sub>Phth</sub>), 7.93–7.96 м (2H, H<sub>Phth</sub>).

**L2H<sub>2</sub>:** выход 7 %. Т<sub>пл.</sub> 280–282 °С. Найдено для C<sub>64</sub>H<sub>70</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, %: С, 77.0; Н, 7.3; вычислено, %: С, 77.2; Н, 7.1. Масс-спектр FAB, m/z: 994 (M<sup>+</sup>, 100 %). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д., (J, Гц): 0.88 с (18H, t-Bu), 1.27 с (18H, t-Bu), 3.27 д (4H, ArCH<sub>eq</sub>Ar, J=13.4), 4.20 д (4H, ArCH<sub>ax</sub>Ar, J=13.1), 4.25 т (4H, OCH<sub>2</sub>), 4.44 т (4H, NCH<sub>2</sub>), 6.71 с (4H, ArH), 7.00 с (4H, ArH), 7.67–7.70 м (4H, H<sub>Phth</sub>), 7.90–7.93 м (4H, H<sub>Phth</sub>).

**25-аминоэтокси-26,27,28-тригидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арен (L3H<sub>3</sub>).**

Раствор монофталимида (L1, 0.82 г, 1 ммоль) 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.

**L3H<sub>3</sub>:** выход 97 %. Т<sub>пл.</sub> 195–197 °С. Найдено для C<sub>46</sub>H<sub>61</sub>NO<sub>4</sub>, %: С, 79.9; Н, 8.6; вычислено, %: С, 79.7; Н, 8.9. Масс-спектр FAB, m/z: 691 (M<sup>+</sup>, 75%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, 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, NCH<sub>2</sub>), 3.45 д (4H, ArCH<sub>2</sub>Ar, J=13.7), 4.20 т (2H, OCH<sub>2</sub>), 4.26 д (2H, ArCH<sub>2</sub>Ar, J=13.7), 4.35 д (2H, ArCH<sub>2</sub>Ar, J=13.1), 5.56 уш.с. (5H, NH<sub>2</sub>+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 (L4H<sub>2</sub>).**

Синтез проводили по аналогичной методике, используя в качестве исходного соединения дифталимид (L2H<sub>2</sub>).

**L4H<sub>2</sub>**: выход: 96 %. T<sub>пл.</sub> 229–231 °С. Найдено для C<sub>48</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, %: С, 78.1; Н, 8.9; вычислено, %: С, 78.4; Н, 9.1. Масс-спектр FAB, m/z: 735 (M<sup>+</sup>, 80%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д., (J, Гц): 1.10 с (18H, t-Bu), 1.24 с (18H, t-Bu), 3.20 с (4H, NH<sub>2</sub>), 3.30 т (4H, NCH<sub>2</sub>), 3.38 д (4H, ArCH<sub>eq</sub>Ar, J=12.8), 4.07 т (4H, OCH<sub>2</sub>), 4.31 д (4H, ArCH<sub>ax</sub>Ar, J=12.8), 6.99 с (4H, ArH), 7.04 с (4H, ArH).

Синтез карбоксиметоксипроизводных *n*-трет-бутил-каликс[4]арена (**L5H<sub>4</sub>-L8H<sub>4</sub>**) проводили согласно методикам [5, 6]. Характеристики полученных соединений соответствуют представленным в литературе.

Комплексы иттербия и лютеция с L1H<sub>3</sub> — L4H<sub>2</sub> 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 L5H<sub>4</sub> — L8H<sub>4</sub> 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 <sup>1</sup>H ЯМР получены на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в CDCl<sub>3</sub> 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<sup>-1</sup>) — на спектрофотометрах Specord IR-75 и Shimadzu FT-IR 8400S (в таблетках с KBr и в CHCl<sub>3</sub>).

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 L1H<sub>3</sub>–L8H<sub>4</sub> 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<sup>-</sup>), тогда как в случае лигандов L2H<sub>2</sub> и L4H<sub>2</sub> образуются комплексные соединения, включающие противоион соли лантанида.

Таблица 1

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

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

В ИК-спектрах комплексов лантанидов с L1H<sub>3</sub>, L3H<sub>3</sub>–L8H<sub>4</sub> интенсивность полос поглощения валентных колебаний OH-групп в области 3100–3400 см<sup>-1</sup> значительно снижается, что подтверждает замеще-

ние атомов водорода фенольных групп ионами лантанидов. Следует отметить, что в ИК-спектрах  $L3H_3$  присутствует уширенная полоса при  $3295\text{ см}^{-1}$ , 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  $3371\text{ см}^{-1}$  наблюдается в ИК-спектре  $L4H_2$ , меньшее уширение которой свидетельствует о нарушении системы водородных связей за счет наличия двух аминоэтоксигрупп (рис. 2).

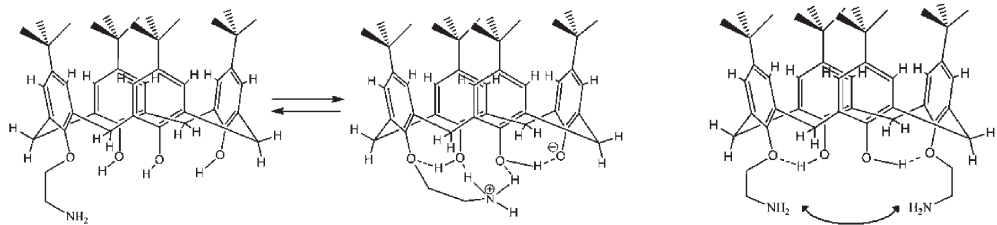


Рис. 2. Схематичное изображение водородных связей в молекулах  $L3H_3$  и  $L4H_2$

Кроме того, отсутствие в ИК-спектрах всех комплексов с  $L5H_4$ – $L8H_4$  интенсивных полос  $\nu(\text{C=O})$  в области  $1740$ – $1750\text{ см}^{-1}$ , также как и полос поглощения деформационных колебаний  $\text{OH-}$  и  $\text{COOH-}$  групп в области «отпечатков пальцев» ( $730$ – $780$ ,  $800$ – $830$ ,  $880$ – $910$ ,  $1180$ – $1250\text{ см}^{-1}$ ), свидетельствует о связи их с ионом лантанида. На это указывает также появление полос в области  $1595$ – $1600\text{ см}^{-1}$  и  $1440$ – $1470\text{ см}^{-1}$ , относящихся  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ , соответственно. Необходимо отметить, что в отличие от  $\text{LnL8H}_8$ , для комплексов  $\text{LnL5H}_5$ – $\text{LnL7H}_7$  наблюдается также коротковолновый сдвиг полосы  $\nu(\text{-CH}_2\text{-OAr})$  в области  $1030$ – $1050\text{ см}^{-1}$  на  $20$ – $50\text{ см}^{-1}$  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  $\text{OH-}$  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  $^1\text{H}$  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 (L2H<sub>3</sub>, L4H<sub>3</sub>, L6H<sub>4</sub>) содержат по два синглета от протонов *трет*-бутильных групп равной интегральной интенсивности, а тетракарбоксихаликс[4]арена (L8H<sub>4</sub>) — 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 каликс[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 каликс[4]аренов (L1H<sub>3</sub>, L3H<sub>3</sub>, L5H<sub>4</sub>, L7H<sub>4</sub>) 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 (L2H<sub>2</sub>, L4H<sub>2</sub>, L6H<sub>4</sub>, L8H<sub>4</sub>) — 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 L3H<sub>3</sub> 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 L4H<sub>2</sub>, не участвующие в образовании водородных связей, проявляются в виде синглета в области 3.2 м.д. В спектрах карбоксипроизводных L5H<sub>4</sub>–L7H<sub>4</sub> 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 L1H<sub>3</sub>–L8H<sub>4</sub> стабилизированы в растворе в конформациях «конус»/«уплощенный конус»; 1,3-дизамещенные производные каликс[4]аренов обладают симметрией, приближенной к C<sub>2v</sub> — более высокой по сравнению с моно- и тризамещенными (C<sub>1v</sub>), а тетракарбоксихаликс[4]арен — симметрией C<sub>4v</sub>, а моноамино- и карбоксипроизводные характеризуются наличием цикла внутримолекулярных водородных связей.

В ПМР-спектрах комплексов лигандов L1H<sub>3</sub>, L3H<sub>3</sub>–L8H<sub>4</sub> 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-

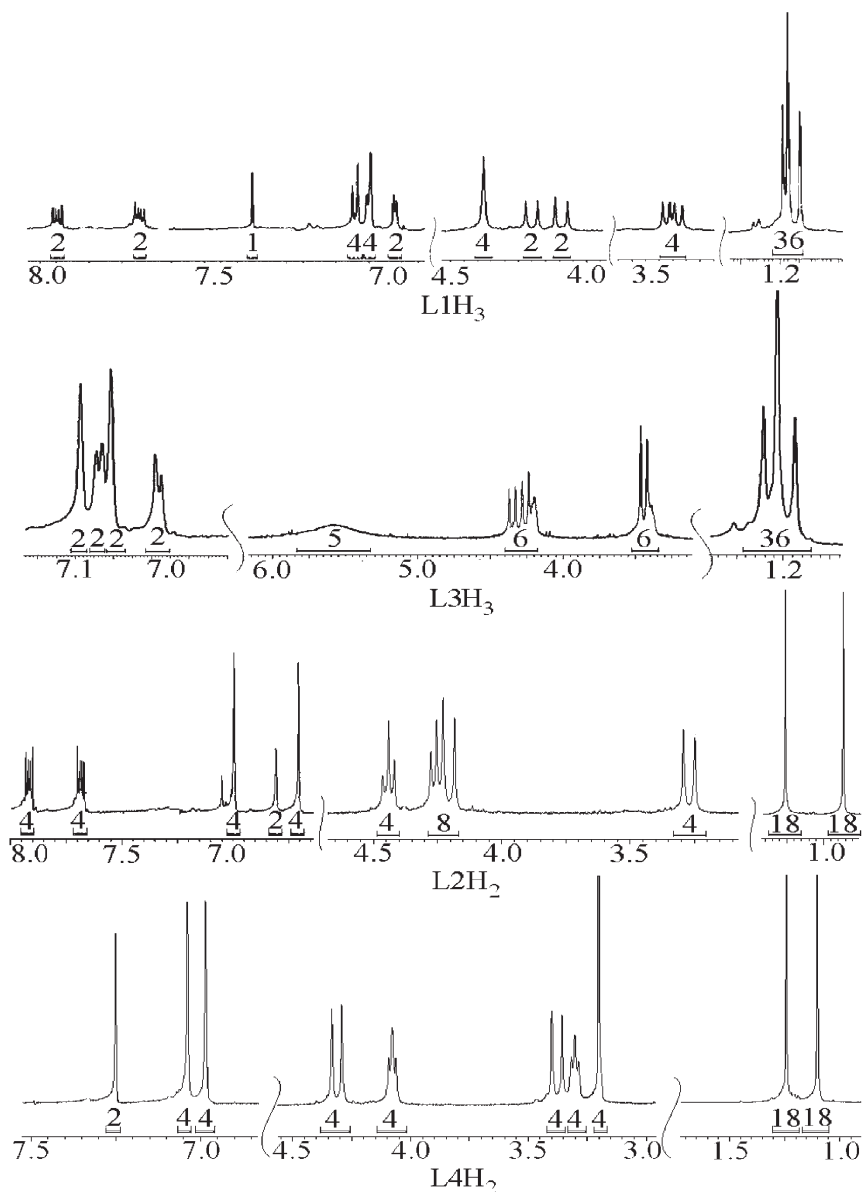


Рис. 3. ПМР-спектры amino- и фталимидпроизводных каликс[4]аренов

ные сдвиги сигналов протонов ароматических ядер ( $\Delta\delta = +0.12 - +0.22$  м.д.) и  $\text{CH}_2\text{CO}$ -групп ( $\Delta\delta = +0.08 - +0.14$  м.д.) по сравнению с сигналами протонов в спектрах лигандов  $\text{L3H}_3$ ,  $\text{L4H}_2$ ,  $\text{L5H}_4$ – $\text{L7H}_4$  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<sup>-1</sup>; lg ε=3.5–4.1), которые соответствуют π→π\*-переходам ароматических фрагментов.

Таблица 2

**Спектрально-люминесцентные характеристики каликс[4]аренов  
L1H<sub>3</sub>–L8H<sub>4</sub> и их лютецийсодержащих комплексов**

Соединение/ растворитель	$\lambda_1 / \lambda_{II}$ , нм (lg ε <sub>I</sub> / ε <sub>II</sub> )	$\lambda_{III}$ , нм (lg ε <sub>III</sub> )	$\lambda_{\text{пл}}$ , нм	$\tau_{\text{пл}}$ , нс	$\lambda_{\text{фосф}}$ , нм
<b>L1H<sub>3</sub></b> CH <sub>3</sub> CN ДМФА	269/275 (4.1/пл.)	-	399	6.7	434
	271/278 (3.9/4.0)	-	405	3.3/10.5	437
<b>LuL1</b> /CH <sub>3</sub> CN	273/281 (3.7/4.0)	316 (3.1)	395	3.2	442
<b>L2H<sub>2</sub></b> CH <sub>3</sub> CN ДМФА	271/278 (4.1/4.0)	-	400	3.3	433
	273/280 (4.0/4.1)	-	402	-	432
<b>LuL2H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub></b> CH <sub>3</sub> CN	270/278 (3.6/3.7)	-	392	-	433
<b>L3H<sub>3</sub></b> CH <sub>3</sub> CN ДМФА	274/283 (3.8/3.9)	-	397	8.7	440
	276/295 (3.9/3.5)	-	407	3.4/17.3	442
<b>LuL3</b> /CH <sub>3</sub> CN	278/297 (3.7/3.7)	320 (2.9)	398	4.5	448
<b>L4H<sub>2</sub></b> CH <sub>3</sub> CN ДМФА	273/280 (3.7/пл.)	-	393	8.4	423
	270/276 (3.8/3.8)	-	404	4.0/14.2	423
<b>LuL4Cl</b> /CH <sub>3</sub> CN	275/285 (3.5/3.6)	324 (3.3)	390	4.6	440
<b>L5H<sub>4</sub></b> ДО ДМФА	274/283 (3.8/3.9)	-	402	9.2	420
	280/286 (3.9/ пл.)	-	410	9.6	429
<b>LuL5H</b> /ДО	283/290 (3.7/ пл.)	307 (2.8)	392	6.6	410
<b>L6H<sub>4</sub></b> ДО ДМФА	268/280 (3.8/3.9)	-	395	6.4	406
	288/296 (3.9/пл.)	-	411	4.2/15.3	422
<b>LuL6H</b> /ДО	273/286 (3.6/ пл.)	312 (3.0)	381	6.0	410
<b>L7H<sub>4</sub></b> ДО ДМФА	264/270 (3.7/3.7)	-	399	15.4	412
	278/285 (пл./ 3.7)	-	405	3.4/13.5	436
<b>LuL7H</b> /ДО	278/284 (3.5/3.5)	320 (2.9)	406	8.9	452
<b>L8H<sub>4</sub></b> ДО ДМФА	260/267 (3.7/3.8)	-	392	5.7	424
	279 (3.7)	-	409	4.8/18	439
<b>LuL8H</b> /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 ( $\lambda_{\text{макс}} = 978 - 984$  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).

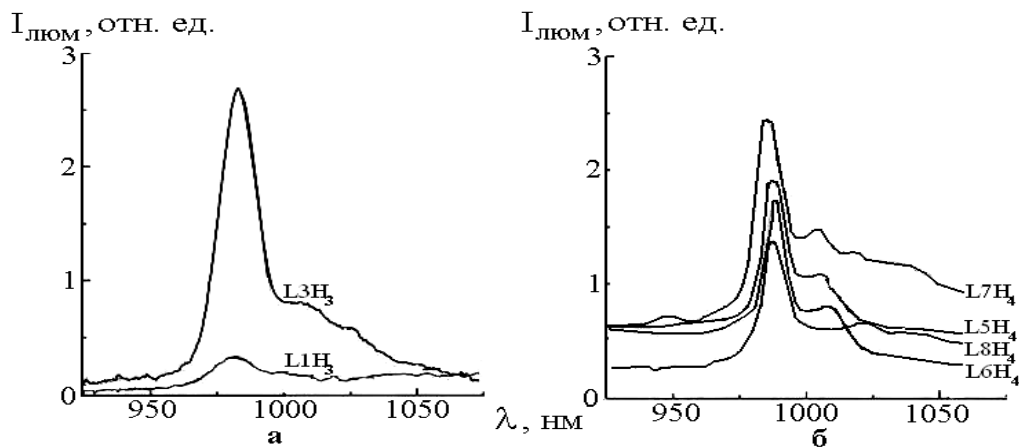


Рис. 4. Спектры люминесценции ионов иттербия в комплексах с фталимид-, amino-(а) и карбоксипроизводными (б) каликс[4]арена ( $CH_3CN$ ,  $10^{-3}$  моль/л)

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

Как следует из табл. 3, наибольшее значение  $\phi$  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 аминоксипроизводных 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
YbL2H2Cl <sub>3</sub>	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 аминоксипроизводными 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<sup>+</sup> в программе HYPERCHEM® 8.0 (вместо лантанид-иона в расчетах использовали изоструктурный ион кальция), составило 3.8–3.9 Å, а для диаминоксипроизводного — 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 аминоксикаликс[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 L1H<sub>3</sub>–L8H<sub>4</sub>. Определена координация ионов лантани-

дов в комплексах с лигандами  $L1H_3$ – $L8H_4$ . 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  $L5H_4$ – $L7H_4$ , а в комплексах лантанидов с аминокаликс[4]аренами  $L3H_3$  и  $L4H_2$  наблюдаются более высокие 4f-люминесцентные характеристики по сравнению с фталимидпроизводными  $L1H_3$  и  $L2H_2$ .

## 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 —  $Dy^{3+}$  and  $Er^{3+}$  // *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*-трет-бутилкалікс[4]арену, що містить залишки  $^{14}C$ -оцтової кислоти // *Ukrainica Bioorganica 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. Фадєєв<sup>1</sup>, О. В. Снурнікова<sup>2</sup>, О. П. Лук'яненко<sup>2</sup>, О. О. Алексєєва<sup>2</sup>,  
Н. В. Русякова<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Фізико-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 ЛАНТАНІДВІСНИХ 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-люмінесцентні властивості отриманих сполук.

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

Y. M. Fadeyev<sup>1</sup>, O. V. Snurnikova<sup>2</sup>, O. P. Lukyanenko<sup>2</sup>, O. O. Alyeksyeyeva<sup>2</sup>,  
N. V. Rusakova

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

<sup>2</sup>A. 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.