

Е.А. Алексеева, С.С. Кость, Н.В. Русакова, Т.В. Павловская, А.В. Мазепа, А.И. Грень, Ю.В. Коровин
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРБИЯ В КОМПЛЕКСАХ
С КАЛИКС[4]АРЕН-КРАУН-ЭФИРАМИ

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики ионов тербия (Tb^{3+}) в комплексах с каликс[4]аренами, модифицированными по нижнему ободу каликсареновой матрицы краун-эфирными фрагментами (12-краун-4, 15-краун-5 и 18-краун-6). Установлено, что наибольшая интенсивность 4*f*-люминесценции реализуется в комплексе с каликс[4]арен-15-краун-5. Проанализировано влияние природы растворителей на люминесцентные свойства комплексов тербия.

Комплексообразованию лантанидов с макроциклическими лигандами уделяется все большее внимание в значительной степени вследствие расширения областей практического применения соответствующих соединений [1—3]. Одним из быстро развивающихся направлений при этом является изучение таких объектов, как комплексные соединения лантанидов с каликсаренами. Успешное использование данных лигандов в качестве переносчиков ряда ионов металлов через гидрофобные мембраны, а также выявленная биологическая активность по отношению к различным патогенным микроорганизмам делает изучение комплексов с ними весьма перспективным [4, 5]. Однако систематические исследования комплексообразования каликсаренов с лантанидами отсутствуют, в то время как изучение спектрально-люминесцентных характеристик комплексов может помочь в решении таких вопросов, как выяснение состава, строения и устойчивости данных соединений.

Цель данной работы — установление влияния как химической природы краун-эфирных заместителей каликс[4]ареновой матрицы, так и органических растворителей на величину 4*f*-люминесценции комплексов тербия (Tb^{3+}).

Изученные в работе каликс[4]арен-краун-эфиры (L) и соответствующие их комплексы с тербием синтезированы по оригинальным методикам. Чистоту и индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. Строение и преимущественные конформации каликсаренов-лигандов устанавливали методом ЯМР на ядрах 1H и ^{13}C с помощью спектрометра Varian VXR 300 MHz (TMC — внутренний стандарт). Масс-спектры получены на спектрометре VG 70-70 EQ с использованием пучка атомов Хе с энергией 8 кВ (*m*-нитробензиловый спирт в качестве матрицы при FAB⁺-ионизации). Масс-спектры электронного удара измерены при энергии ионизирующего напряжения 70 эВ на спектрометре МХ-1321.

Электронные спектры поглощения растворов комплексов и лигандов записывали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-9 UV/VIS/NIR. Спектры люминесценции растворов комплексов в ацетонитриле ($C=1\cdot 10^{-3}$ М) регистрировали на спектрометре СДЛ-1, возбуждая люминесценцию ртутной лампой сверхвысокого давления ДРШ-250 с выделением наиболее интенсивных линий в УФ-области (313 и 365 нм) светофильтром УФС-2. Молекулярную люминесценцию лигандов регистрировали в области спектра 400–600 нм, 4*f*-люминесценцию иона Tb^{3+} — при 460–570 нм.

*Тетра-*n*-трет-бутил-25,26,27,28-тетра-гидроксикаликс[4]арен (L^4)* получен согласно [6]. Его физико-химические характеристики соответствуют данным, представленным в этой работе.

Общий метод получения *n*-трет-бутилкаликс[4]арен-краун-эфиров заключается в следующем. Суспензию L^1 (2.96 г, 4 ммоль) и K_2CO_3 (1.32 г, 9.2 ммоль) в 80 мл CH_3CN перемешивали в течение 30 мин, затем в реакционную среду добавляли тозилат (или иодид) соответствующего оксиэтиленгликоля в качестве алкилирующего агента (8.8 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 6—8 ч в зависимости от природы уходящей группы в молекуле алкилирующего агента. После охлаждения растворитель отгоняли при пониженном давлении, к остатку прибавляли 100 мл $CHCl_3$ и раствор промывали последовательно 1 N HNO_3 (2×50 мл), водой, органическую фазу сушили над безводным $MgSO_4$, растворитель отгоняли при пониженном давлении, сырой продукт очищали перекристаллизацией.

*25,27-Дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арен-12-краун-4 (L^1)*, m/z 762[M]⁺. 1H ЯМР ($CDCl_3$, TMC), δ , м.д.: 0.95 с (18H, *t*-Bu), 1.29 с (18H, *t*-Bu), 3.27 д (4H, $ArCH_2Ar$), 4.0–4.15 с, м (12H, OCH_2CH_2O), 4.37 д (4H, $ArCH_2Ar$, $J=13.53$ Гц), 6.79 с (4H, ArH), 7.05 с (4H, ArH), 7.39 с (2H, OH). Выход — 75 %.

25,27-Дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]-арен-15-краун-5 (L^2), m/z 806[M]⁺. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMC), δ, м.д.: 0.95 с (18H, *t*-Bu), 1.34 с (18H, *t*-Bu), 3.35 д (4H, ArCH₂Ar), 3.8–4.15 м (16H, OCH₂CH₂O), 4.43 д (4H, ArCH₂Ar, $J=13.0$ Гц), 6.8 с (4H, ArH), 7.15 с (4H, ArH), 7.20 с (2H, OH). Выход — 86 %.

25,27-Дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]-арен-18-краун-6 (L^3), m/z 850[M]⁺. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMC), δ, м.д.: 0.85 с (18H, *t*-Bu), 1.25 с (18H, *t*-Bu), 3.2 д (4H, ArCH₂Ar), 3.65–4.1 м (20H, OCH₂CH₂O), 4.31 д (4H, ArCH₂Ar, $J=13.2$ Гц), 6.75 с (4H, ArH), 6.98 с (4H, ArH), 7.0 с (2H, OH). Выход — 89 %.

Общий метод получения комплексов состоит в том, что суспензию 1 ммоль соответствующего краун-производного каликсарена, 1 ммоль TbCl₃, 1 мл триэтил-ортоформиата в 80 мл CH₃CN перемешивали при 60 °С в течение 8–10 ч. После окончания реакции растворитель отгоняли при пониженном давлении, сырой продукт очищали перекристаллизацией из системы ацетонитрил—метанол. Растворы реагентов определенной концентрации готовили растворением их точных навесок в соответствующем растворителе.

n-Трет-бутилкаликс[4]арен-12-краун-4-Tb⁺ (Cl⁻) (Tb = L¹) (здесь и далее для обозначения комплексов вводится знак "="). Масс-спектр (ФАВ): M⁺ 920. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMC), δ, м.д.: 0.90 с (18H, *t*-Bu), 1.25 с (18H, *t*-Bu), 3.21 д (4H, ArCH₂Ar), 3.85–4.0 м (12H, OCH₂CH₂O), 4.29 д (4H, ArCH₂Ar, $J=14.0$ Гц), 6.68 с (4H, ArH), 7.0 с (4H, ArH).

25,27-Дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]-арен-15-краун-5-Tb⁺(Cl⁻) (T = L²): Масс-спектр (ФАВ): M⁺ 964. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMC), δ, м.д.: 0.91 с (18H, *t*-Bu), 1.31 с (18H, *t*-Bu), 3.3 д (4H, ArCH₂Ar), 3.65–4.08 м (16H, OCH₂CH₂O), 4.38 д (4H, ArCH₂Ar, $J=13.7$ Гц), 6.76 с (4H, ArH), 7.07 с (4H, ArH).

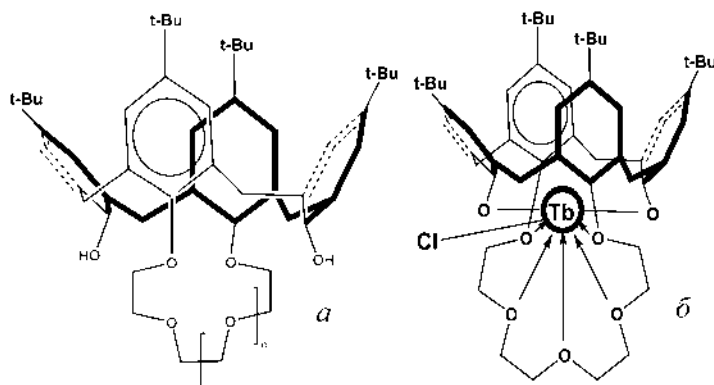
25,27-Дигидрокси-*n*-трет-бутилкаликс[4]арен-18-краун-6-Tb⁺(Cl⁻) (T = L³). Масс-спектр (ФАВ): M⁺ 1008. ¹H ЯМР (CDCl₃, TMC), δ, м.д.: 0.8 с (18H, *t*-Bu), 1.21 с (18H, *t*-Bu), 3.15 д (4H, ArCH₂Ar), 3.5–3.98 м (20H, OCH₂CH₂O), 4.28 д (4H, ArCH₂Ar, $J=13.8$ Гц), 6.69 с (4H, ArH), 6.82 с (4H, ArH).

Строение и состав комплексов были доказаны с помощью методов ¹H ЯМР- и ФАВ-спектроскопии. Наличие в масс-спектрах образцов сигналов с M⁺ 920 (для Tb = L¹), 964 (Tb = L²) и 1008 (Tb = L³) соответствуют образованию комплексов ка-

ликсаренов с ионом тербия состава 1:1 и доказывают участие в связывании иона тербия не только донорных атомов кислорода полиэфирных цепочек краун-фрагмента, но и гидроксильных групп макроцикла с заменой протонов на ион металла. Спектры ПМР полученных комплексов содержат уширенные сигналы протонов основных характеристичных групп "хозяина" (за счет значительных парамагнитных эффектов), химсдвиги которых смещены в область более сильных полей по сравнению с химсдвигами этих протонов в спектрах исходных соединений, а КССВ протонов метиленовых фрагментов каликсаренового каркаса в спектрах комплексов возрастают примерно на 2 Гц по сравнению с КССВ для тех же протонов в спектрах исходных соединений. Во всех трех случаях спектры ПМР комплексов не содержат сигналов протонов фенольных гидроксильных групп.

Как известно, при формировании комплексов "гость-хозяин" большое значение имеет геометрическое соответствие размеров катион—макроцикл. В изученных нами комплексах диаметр иона Tb³⁺, равный 1.85 Å, наилучшим образом соответствует размерам полости 15-краун-5 и 18-краун-6 макроциклических заместителей. На рис. 1 приведено схематичное изображение рассматриваемых каликсаренов и комплекса тербия с каликс[4]арен-15-краун-5, из которого следует, что ион Tb³⁺ координирован атомами кислорода фенольных заместителей и краун-эфирного фрагмента.

Спектры поглощения L¹—L³ характеризуются наличием двух полос в УФ-области от 280 до 360 нм (табл. 1). Введение различных краун-эфирных фрагментов способствует появлению третьих, длинноволновых полос ($\lambda_{\text{макс}} \sim 360$ нм), интенсивность поглощения которых невелика, а также bathochromным сдвигам первых полос по сравне-



Т а б л и ц а 1

Характеристики спектров поглощения каликс[4]арен-краун-эфиров и комплексов тербия с ними

Соединение	λ_{\max} , нм	ϵ
<i>n</i> -трет-Бутил-каликс[4]арен-краун-4 (L^1)	286.2	3300
	288.0	—
	357.2	45
<i>n</i> -трет-Бутил-каликс[4]арен-краун-5 (L^2)	289.0	3600
	291.2	3610
	360.0	120
<i>n</i> -трет-Бутил-каликс[4]арен-краун-6 (L^3)	291.5	3500
	293.0	3450
	360.5	60
<i>n</i> -трет-Бутил-тетрагидрокси-каликс[4]арен (L^4)	280.0	5000
	288.0	4400
Тербий <i>n</i> -трет-бутил-каликс[4]арен-12-краун-4 Tb = (L^1)	292.5	3800
	294.0	3750
Тербий <i>n</i> -трет-бутил-каликс[4]арен-15-краун-5 Tb = (L^2)	286.5	3650
	289.0	3700
Тербий <i>n</i> -трет-бутил-каликс[4]арен-18-краун-6 Tb = (L^3)	273.5	3500
	275.5	3520
Тербий <i>n</i> -трет-бутил-Тетрагидроксикаликс[4]арен Tb = (L^4)	294.0	5150
	308.0	4100

нию с L^4 . В спектрах поглощения комплексов тербия третья полоса отсутствует. При этом с увеличением полости макроцикла в комплексах тербия с каликс[4]арен-краун-эфирами наблюдается увеличение гипсохромного сдвига и уменьшение интенсивности полос поглощения по сравнению с комплексом нефункционализированного лиганда. Это, вероятно, свидетельствует об изменении симметрии молекул комплексов.

Во всех изученных комплексах с каликс[4]арен-краун-эфирами наблюдается 4*f*-люминесценция иона Tb³⁺ (рис. 2). Спектры состоят из трех полос, которые соответствуют переходам (I—III) с возбужденного уровня 5D_4 на подуровни мультиплета 7F_n . Наибольший сигнал наблюдается для комплекса тербия с L^2 , содержащего 15-краун-5-заместитель. Наиболее интенсивной является полоса с $\lambda_{\max} \approx 545$ нм, а полоса сверхчувствительного перехода (СЧП) $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ расщеплена на три компоненты.

В табл. 2 представлены характеристики спектров люминесценции ионов Tb³⁺ с изученными лигандами. По сравнению со спектрами Tb = L^4 наблюдается различное расщепление СЧП в спектрах тербия с L^1 — L^3 в зависимости от полости краун-эфира. Так, в комплексах с L^1 и L^4 наблюдается

только один максимум СЧП ($\lambda_{\max} = 490$ и 491 нм соответственно), тогда как в комплексах с L^2 и L^3 расщепление полосы происходит, соответственно, на 3 ($\lambda_{\max} = 489, 492$ и 493 нм) и 2 ($\lambda_{\max} = 488$ и 491 нм) компоненты. Данное расщепление свидетельствует об изменении симметрии комплексов в ряду краун-эфирных заместителей, а также об изменениях координационных центров в отсутствие и при наличии этих заместителей.

Подобие между спектрами поглощения каликсаренов-лигандов и спектрами возбуждения люминесценции их комплексов с тербием указывает на то, что перенос энергии возбуждения от органической части молекулы комплекса к иону Tb³⁺ осуществляется по внутримолекулярному механизму. Об эффективности переноса энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида в комплексах свидетельствует существенное снижение интенсивности молекулярной люминесценции лиганда.

Величина соотношений интенсивности (η) полос может быть использована для характеристики изменений, происходящих в спектре люминесценции под влиянием поля лигандов. Поэтому были найдены значения отношения интенсивности двух полос: одной, соответствующей СЧП, и другой, соответствующей магнитно-дипольному переходу (табл. 2). Наибольшее соотношение интенсивностей полос люминесценции наблюдается для каликс[4]арена, содержащего 15-краун-5-фрагмент.

Известно, что на величину интенсивности люминесценции (I_L) ионов лантанидов влияет природа растворителя [7]. Поэтому нами было изучено влияние различных растворителей на интенсивность люминесценции ионов Tb³⁺ в рассматриваемых системах. Как видно из табл. 3, наиболь-

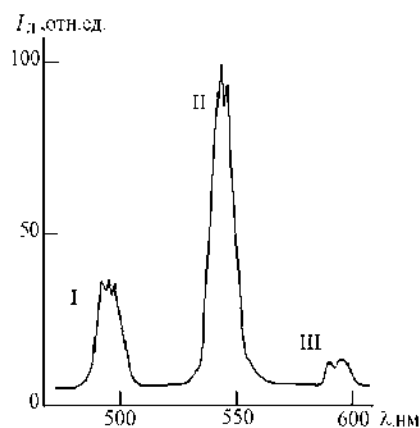


Рис. 2. Спектр 4*f*-люминесценции ионов Tb³⁺ в комплексе с L^2 ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм, $C_K = 1 \cdot 10^{-3}$ моль, ДМФА, 298 К).

Т а б л и ц а 2

Характеристики спектров люминесценции комплексов Tb = Lⁿ и соотношение интенсивности полос их спектров

Комплекс	I _л , отн.ед. при λ, нм						η =	I _л (⁵ D ₄ → ⁷ F ₅) / I _л (⁵ D ₄ → ⁷ F ₄)
	I		II		III			
	λ (переход)	I _л	λ (переход)	I _л	λ (переход)	I _л		
Tb = L ¹	490	50	544	70	585	13	2.0	4.2
Tb = L ²	(⁵ D ₄ → ⁷ F ₆)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₅)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₄)			
	489	25	543	88	585	7	5.4	19.0
	492	28	548	100				
Tb = L ³	(⁵ D ₄ → ⁷ F ₆)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₅)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₄)			
	493	14						
	488	25	542	83	584	8	3.0	12.0
Tb = L ⁴	(⁵ D ₄ → ⁷ F ₆)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₅)		(⁵ D ₄ → ⁷ F ₄)			
	491	17	547	100				
	491	19	544	75	586	5	5.2	16.0
			549	100				

Т а б л и ц а 3

Влияние природы растворителя на интенсивность люминесценции комплекса тербия с каликс[4]арен-15-краун-5

Растворитель	I _л , %	Растворитель	I _л , %
Вода	35	Диметилформамид	390
Метанол	142	Ацетон	55
Этанол	230	Диоксан	15
Диметилсульфоксид	350	Ацетонитрил	100

шие значения I_л реализуются в растворах ДМФА и ДМСО, существенно ниже сигнал в таких растворителях, как ацетонитрил и диоксан. Вероятно, это можно объяснить тем, что связь S=O в молекуле ДМСО и связи C=O и C-N в молекуле ДМФА имеют сравнительно низкие значения колебательных уровней энергии (E = 1050, 1700 и 1100 см⁻¹ соответственно) и практически мало влияют на люминесценцию ионов Tb³⁺ (резонансный ⁵D₄-уровень расположен при 20500 см⁻¹), в то время как, например, в молекуле ацетонитрила связь C≡N имеет достаточно высокий уровень колебательной энергии (E=2250 см⁻¹), что и приводит к тушению 4f-люминесценции. Увеличение I_л в присутствии спиртов может быть объяснено тем, что спирты в отличие от амидов образуют в растворе несколько сольватных форм. Это подтверждает выдвинутое в работе [7] предположение о различной проникающей способности растворителей, обусловлен-

ной не только их поляризуемостью, но и размером молекул. Что касается такого растворителя, как вода, то тушение люминесценции связано с безызлучательной потерей энергии возбуждения, обусловленной колебанием связи O-H (E=3600 см⁻¹) [8, 9].

Таким образом, люминесценция тербия реализуется во всех изученных комплексах и происходит по механизму внутримолекулярного переноса энергии возбуждения. Наибольший сигнал наблюдается для комплекса тербия с каликс[4]арен-15-краун-5, что связано с наибольшей в данном случае комплиментарностью между размером полости макроцикла и радиусом лантанида. Определено, что уменьшить безызлучательные потери энергии возбуждения, связанные с колебаниями связей C-N и O-H, можно, применяя такие органические растворители, как диметилформамид и диметилсульфоксид.

РЕЗЮМЕ. Вивчено спектрально-люмінесцентні характеристики йонів тербію Tb³⁺ у комплексах з калікс[4]аренами, що модифіковані по нижньому ободу каліксаренової матриці краун-естерними фрагментами (12-краун-4, 15-краун-5 та 18-краун-6). Встановлено, що найбільша інтенсивність 4f-люмінесценції реалізується у комплексі з калікс[4]арен-15-краун-5. Проаналізовано вплив природи розчинників на люмінесцентні властивості комплексів тербію.

SUMMARY. The spectral-luminescent characteristics of Tb³⁺ ions in the complexes with calix[4]arenes, which are modified by crown-ethers fragments (12-crown-4, 15-

crown-5 and 18-crown-6) by the lower rim of calixarene matrix, were studied. It was shown that the highest 4f-luminescence realizes in the complex with calix[4]arene-15-crown-5. The influence of solvent nature on the luminescent properties of terbium complexes was analyzed.

1. Alexander V. // Chem. Rev. -1995. -**95**. -P. 273—342.
2. Parker D., Dickins R.S., Puschmann H. et al. // Chem. Rev. -2002. -**102**. -P. 1977—2010.
3. Bunzli J.-C.G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. -2005. -**34**. -P. 1134, 1135.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

4. Arduini A., Brindani E., Giorgi G. et al. // J. Org. Chem. -2002. -**67**. -P. 6188—6194.
5. Lipscomb W.N., Strater S. // Chem. Rev. -1996. -**96**. -P. 2375—2389.
6. Gutsche C.D., Muthukrishnan R. // J. Org. Chem. -1978. -**43**. -P. 4905, 4906.
7. Антипенко Б.М., Ермолаев В.Л. // Оптика и спектроскопия. -1971. -**30**. -С. 75—80.
8. Chrysochoos J. // Spectr. Lett. -1972. -**5**. -P. 429—440.
9. Юсов А.Б., Федосеев А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. -1988. -**49**. -С. 920—935.

Поступила 15.11.2006

УДК 537.523.5;544.556.1;546.11'21'26

М.М. Касумов, В.Л. Осауленко, В.В. Покропивный

ДУГОВОЙ СИНТЕЗ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Исследован масс-спектр фуллеренов дугового разряда после обычной экстракции из сажи. Установлено, что в масс-спектре существует участок, отделяющий малые и средние кластеры от кластеров-фуллеренов с производными. Участок преодолевается в плазме разряда путем коалесценции кластеров; на последующих стадиях синтеза становится возможным также присоединение малых радикалов.

С момента открытия [1] фуллерены привлекают внимание исследователей взаимосвязью структуры и свойств, возможностью управления свойствами за счет структуры молекулы. За два десятилетия благодаря многим тысячам исследований фуллерены и их производные постепенно превратились в перспективные материалы для решения проблемных задач медицины [2] и техники. С 2004 года начат синтез фуллеренов в промышленных масштабах путем сжигания углеводородов [3], но поиски более экономичного метода синтеза продолжают.

Ранее [4] расчетами было показано, что фуллерены дугового разряда имеют выход $\alpha \approx 0.8$ г/кВт·ч. Это пока лучший параметр по сравнению с другими методами и означает перспективность дугового метода, повысить эффективность которого предполагается усовершенствованием газодинамики разрядной камеры [5]. Однако сохраняется некоторая неопределенность с механизмом образования фуллеренов в условиях дугового разряда [6].

Основные представления о механизме образования фуллеренов исходят из модельных лазерохимических опытов [7—9]. В работе [7] пока-

зано последовательное преобразование углеродных кластеров в результате газокинетических процессов под соединением атомов и малых кластеров (C_2, C_3, C_4) до C_{10} в виде линейной цепочки. Дальнейший рост ($C_{10} \rightarrow C_{20} \rightarrow C_{30}$) структуры преобразует кластер в мультикольца, которые при дополнительном подогреве преобразуются в замкнутый углеродный каркас — фуллерен. В работе [8] показано преобразование под действием энергии лазерного импульса циклических углеродных оксидов прекурсоров для *цикло*- C_{18} или $-C_{24}$ в фуллерен C_{70} , а *цикло*- C_{30} — в фуллерен C_{60} . При этом, как и в работе [7], возможен отрыв малых фрагментов (C, C_2, C_3). В работе [9] рассмотрена модель Neath-“fullerene-road”, согласно которой фуллерены формируются из кластеров с замкнутым каркасом, состоящим из 30—40 атомов углерода, добавлением малых углеродных радикалов.

Цель настоящей работы — исследование масс-спектров фуллеренов дугового разряда для сопоставления с принятыми механизмами синтеза.

Работа проводилась на установке дугового разряда. Реактор был собран в разрядной камере с охлаждаемой водой цилиндрической полостью диаметром 37 мм. Рабочий газ — гелий — вво-

© М.М. Касумов, В.Л. Осауленко, В.В. Покропивный, 2007