

ординационного соединения меди. Строение соединения  $[\text{CoL}_2]$  исследовано методом рентгеноструктурного анализа.

**SUMMARY.** The new ligand and three 3d-metal complexes on the basis of 1-(3-toluyle)-2-amino-3-(2-benziazolyl)-4(5H)-ketopyrrole (HL) have been synthesized and characterized by spectroscopic methods. Bidentate coordination of ligand through the nitrogen of heterocyclic substitute and deprotonated aminogroup was proposed, based on the IR and  $^1\text{H-NMR}$  spectra of complexes. The geometrical surrounding of central atom for coordination compound of  $\text{Cu}^{2+}$  was determined by means of EPR-spectroscopy. The X-ray diffraction study was carried out for the compound  $[\text{CoL}_2]$ .

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ  
НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків

Надійшла 14.04.2009

1. Пат. 22204, Україна. -Опубл. 25.04.2007.
2. *Sheldrick G.M. SHELXTL PLUS. PC Version.* A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data. Rev. 5.1. 1998.
3. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
4. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Иностран. лит., 1963.
5. *Ливер Э.* Электронные спектры координационных соединений. -М.: Мир, 1987.
6. *Нікітін С.О., Лампека Р.Д., Шишкіна С.В. та ін.* // Докл. АН України. -2008. -№ 8. -С. 139—143.

УДК 535.372:541.49:546.65

**Н.В. Русакова, О.В. Снурникова, Н.Н. Семенишин, Ю.В. Коровин**

## **СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ АССОЦИАТОВ НА ОСНОВЕ МЕЗО-ТЕТРА-(N-МЕТИЛ-3-ПИРИДИЛ)-ПОРФИРИНАТА ИТТЕРБИЯ И ТЕТРАСУЛЬФОНАТОТИАКАЛИКС[4]-АРЕНА**

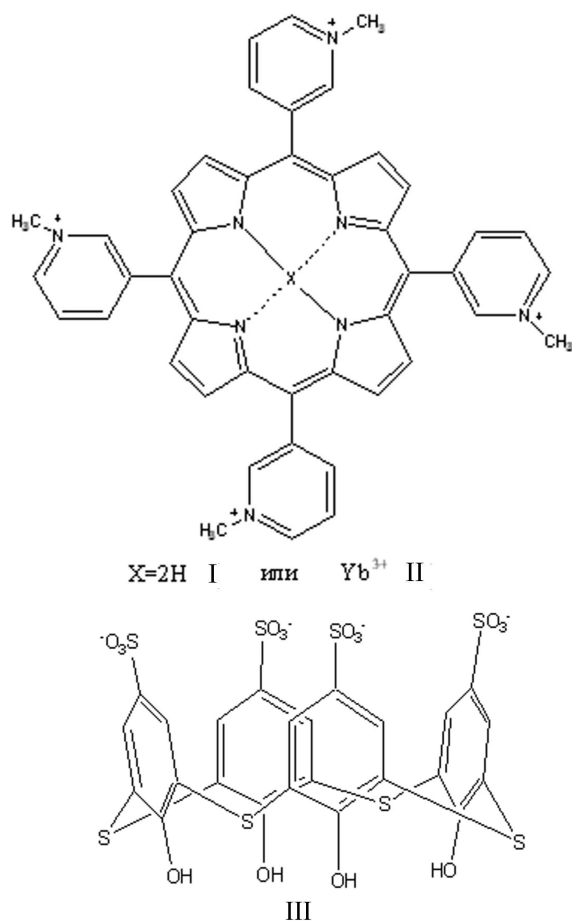
Получены ионные ассоциаты на основе натриевой соли 5,11,17,23-тетрасульфonato-25,26,27,28-тетрагидрокситиакаликс[4]арена с мезо-тетра(N-метил-3-пиридил)порфирином и его комплексом с иттербием. Определены оптимальные условия образования ассоциатов, состав соединений, изучены их спектрально-люминесцентные характеристики. Установлено, что в ионном ассоциате с порфирином иттербия реализуется 4f-люминесценция ионов этого элемента.

Комплексообразованию лантанидов с макроциклическими лигандами, в частности, с каликс[n]аренами, уделяется все большее внимание в значительной степени вследствие расширения областей применения соответствующих соединений [1—3]. Поскольку данные лиганды обладают специфической структурой с неограниченной возможностью функционализации, взаимодействие этих молекул с другими макроциклическими соединениями открывает новые возможности их применения в качестве рецепторов для нейтральных, катионных и анионных частиц. Большой интерес вызывает комбинирование каликс[n]аренов и порфиринов, характеризующихся уникальными фото- и электроактивными свойствами, функции которых можно контролировать с помощью люминесцентной спектроскопии.

Отдельным направлением таких исследований является создание водорастворимых нековалентно-связанных супрамолекулярных ансамблей на основе тиакаликс[4]аренов и порфиринов [4—6]. В таких ансамблях каликасареновая составляющая принимает частицу-"гостя", порфириновая — фиксирует изменение определяемого спектроскопического сигнала. В работах, посвященных исследованию ионных каликасарен-порфириновых ассоциатов, главным образом, обсуждаются вопросы о специфике водородных [5] или электростатических взаимодействий [6—9], обнаруженных в данных соединениях. Установлено также, что изменения фотофизических свойств порфиринов, а также константы ассоциации в подобных системах зависят в основном от размеров "гостя" (каликс[n]арена) [10].

© Н.В. Русакова, О.В. Снурникова, Н.Н. Семенишин, Ю.В. Коровин, 2009

Цель данной работы — изучение образования и установление спектрально-люминесцентных характеристик ионных ассоциатов (ИА) на основе мезо-тетра(*N*-метил-3-пиридил)порфирина (ТМРур) (I), его комплекса с ионами иттербия  $Yb^{3+}$  ( $Yb(Cl)TMPrP$ ) (II) и натриевой солью 5,11,17,23-тетрасульфonato-25,26,27,28-тетрагидрокситиакаликс[4]арена (TCAS) (III), схематичные формулы которых приведены ниже.



В работе использованы реагенты мезо-тетра(3-пиридил)порфирин (Турр) и метил-*n*-толуолсульфонат (фирмы Aldrich). Свободное основание ТМРур (I) было синтезировано согласно методике [11] и идентифицировано с помощью данных  $^1H$  ЯМР- и абсорбционной спектроскопии.  $^1H$  ЯМР ( $D_2O$ ),  $\delta$ , м.д.: 8.99—8.88 (*b*, 8H, *N*-пиррол), 7.70—8.63 (*d*, 8H, *o*-*N*-пиридил), 8.47 (*m*, 4H, *n*-*N*-пиридил), 7.29 (*m*, 4H, *m*-*N*-пиридил), 4, 28 (*m*, 12H,  $CH_3$ );  $\lambda_{max}$  ( $H_2O$ ) (нм), lge: 418 нм (3.82; полоса Core), 513 нм (3.11; IV полоса), 557 нм (3.02; III полоса), 582 нм (2.10; II полоса), 641 нм (2.51; I

полоса); выход составляет 85 %.

Комплекс  $Yb(Cl)TMPrP$  (II) был получен взаимодействием ТМРур с хлоридом иттербия согласно [12] и охарактеризован по данным элементного анализа и абсорбционной спектроскопии.

Найдено, %: С, 55.78; Н, 3.27; Yb, 10.92. Вычислено, %: С, 55.65; Н, 3.09; Yb, 11.14;  $\lambda_{max}$  (Yb), нм, lge: 430 (3.53; полоса Core), 564 (3.13; II полоса), 599 (2.76; I полоса).

Синтез и идентификацию TCAS (III) проводили по методике, описанной в работе [13]. Спектр поглощения каликс[4]арена состоит из двух полос — 203 (0.85) и 299 нм (0.03). Исходные растворы лигандов и комплексов с концентрациями  $(0.5—1.0) \cdot 10^{-4}$  моль/л хранили в защищенном от света месте. Растворы с меньшими концентрациями получали разбавлением исходных и использовали для определения состава ИА и последующих спектрально-люминесцентных измерений. Органические растворители, необходимые для синтезов, были абсолютированы по методикам, представленным в [14]. В работе использованы неорганические соли и кислоты квалификации ос.ч.

Спектры поглощения лигандов и комплексов в УФ- и видимой областях записывали с помощью спектрофотометров Specord M-40 UV/VIS и Perkin-Elmer-Lambda 9 UV/VIS/NIR. Спектры 4*f*-люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  регистрировали на спектрометре СДЛ-2 (источник возбуждения — ксеноновая лампа ДКсШ-150) и спектрометре СДЛ-1 (детектор-ФЭУ-62), используя в качестве источников возбуждения ртутно-кварцевую лампу ДР Ш-250 (светофильтры — 365 и 546 нм). Спектры корректировали с учетом спектральной чувствительности ФЭУ. Интегральную интенсивность люминесценции ( $I_{\lambda}$ ) измеряли, исходя из площади контура полосы спектра. Молекулярную люминесценцию регистрировали в области спектра 400—700 нм, 4*f*-люминесценцию иона  $Yb^{3+}$  — при 960—1020 нм. Значение pH контролировали на pH-метре ОР-211/1. Все измерения проводились при температуре  $22 \pm 1$  °С.

Общий метод образования ионных ассоциатов тиакаликс[4]арен-порфиринов заключается в следующем. В мерную колбу на 10 мл, содержащую определенное количество свежеприготовленного водного раствора TCAS ( $1.0 \cdot 10^{-6}—1.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л), прибавляли  $1.0 \cdot 10^{-6}—1.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л водного раствора ТМРур либо  $Yb(Cl)TMPrP$ . Необходимый объем доводили бидистиллированной водой, устанавливая pH фосфатным или аммиач-

ным буферными растворами; ионную силу растворов поддерживали добавлением 0.1 моль/л хлорида натрия. Раствор встряхивали в случае соединения I в течение 30 мин, а для II — 70 мин, при комнатной температуре. Состав ИА определяли методом изомолярных серий, контролируя образование их по спектрам поглощения и люминесценции TMRuP или Yb(Cl)TMRuP. Поскольку соединение III не поглощает в области полосы Core (415—445 нм), изменение оптической плотности ( $\Delta A_{\text{Core}}$ ) рассчитывали по разности:  $\Delta A_{\text{Core}} = A_{\text{TMRuP(Yb(Cl)TMRuP)}} - A_{\text{ИА}}$ , где  $A_{\text{TMRuP(Yb(Cl)TMRuP)}}$  — оптические плотности полос Core растворов TMRuP или Yb(Cl)TMRuP, а  $A_{\text{ИА}}$  — соответствующих ионных ассоциатов.

Было установлено, что области pH 7.5—8.5 и 8.0—9.0 являются оптимальными для образования ИА на основе соединений I и II соответственно. Влияние природы буферных растворов, в среде которых происходит образование ассоциатов, было исследовано на примере фосфатных и аммиачных систем по изменению оптической плотности полосы Core ( $\Delta A_{\text{Core}}$ ). В отличие от ассоциата TMRuP—TCAS ассоциат YbTMRuP(Cl)—TCAS образуется эффективнее в среде аммиачного буфера, в то время как для первого изменение  $\Delta A_{\text{Core}}$  в среде аммиачного буфера практически в два раза меньше, по сравнению с фосфатным. Дальнейшие исследования проводились в наиболее оптимальных для каждого ассоциата буферных системах.

Для определения времени образования ассоциатов измеряли оптическую плотность растворов при перемешивании в течение 10—180 мин с момента приготовления (рис. 1, кривая 1). Время образования ассоциата YbTMRuP(Cl)—TCAS значительно больше, чем для TMRuP—TCAS, максимальное изменение оптической плотности которого достигается спустя 30 мин и затем остается постоянным. Полученные данные, вероятно, могут быть объяснены тем, что ион лантанида, выходящий из полости порфирина за счет взаимодействия с хлор-анионом (экстра-лиганд), образует комплекс, координационный центр которого имеет пирамидальное строение [15, 16]. Вследствие возникающих стерических препятствий при образовании ИА время образования увеличивается практически в два раза. В оптимальных условиях состав образующихся ассоциатов TMRuP : TCAS и YbTMRuP(Cl) : TCAS равен 1:1 (рис. 1, кривая 2). Необходимо отметить, что в отличие

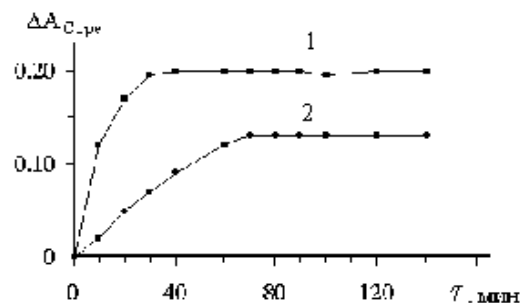


Рис. 1. Время образования ионных ассоциатов TMRuP—TCAS (1) и YbTMRuP(Cl)—TCAS (2): водный раствор,  $C_{\text{ИА}} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda_{\text{Core}} = 418$  (соединение I) и 430 нм (соединение II).

от исходного порфирина в спектре поглощения TMRuP—TCAS наблюдаются значительные изменения. Так, полоса Core ( $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм,  $\lg \epsilon = 3.43$ ) сдвигается батохромно на 12 нм, а в видимой области наблюдаются только две Q-полосы с максимумами при 516 (2.91) и 560 нм (2.96). При этом интенсивность всех полос ниже, чем у TMRuP. Что касается полос поглощения каликсаренового фрагмента, то наблюдается сдвиг только длинноволновой полосы ( $\Delta \lambda = 2.5$  нм), интенсивность которой возрастает практически в 1.8 раз ( $\lg \epsilon = 0.27$ ) по сравнению с TCAS.

Наряду со спектрами поглощения происходят изменения также и в спектрах молекулярной люминесценции ИА по сравнению с исходным порфирином (рис. 2). Так, в спектре TMRuP наблю-

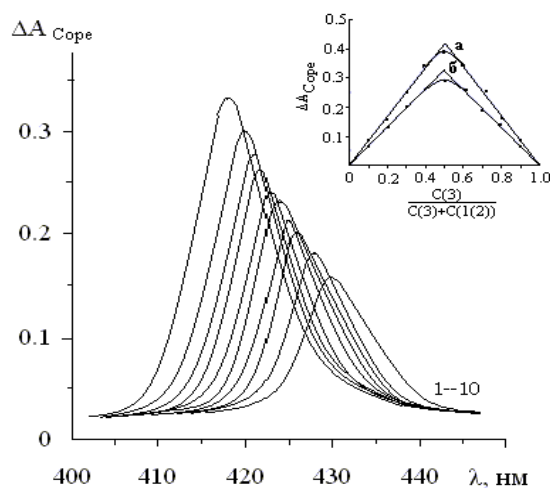


Рис. 2. Изменение интенсивности поглощения полосы Core TMRuP при увеличении концентрации TCAS (1—10) от 0 до  $10 \cdot 10^{-6}$  моль/л и состав ассоциатов TMRuP—TCAS (a) и YbTMRuP(Cl)—TCAS (б).

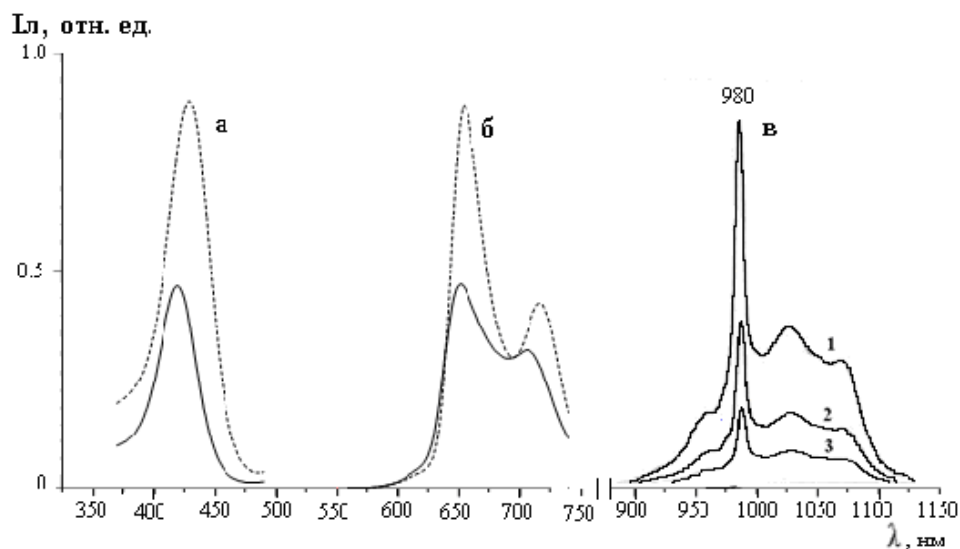


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции (а), молекулярной люминесценции (б) ТМРур в отсутствие (---) и в присутствии (—) TCAS, спектр 4f-люминесценции (в) в комплексах с ТМРур (1), с TCAS (2) и в ионном ассоциате (3).  $C_{\text{ТМРур}} = C_{\text{TCAS}} = C_{\text{ИА}} = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

даются две интенсивные полосы с максимумами при 665 и 720 нм (соотношение полос 1:1.5). При добавлении каликсарена батохромный сдвиг полос люминесценции составляет 5, а полосы возбуждения — 10 нм по сравнению с ТМРур. При этом интенсивность полос люминесценции ИА увеличивается в 2.2 раза.

Аналогично предыдущему, в спектре поглощения ионного ассоциата на основе комплекса  $\text{Yb}(\text{Cl})\text{TmPorph}(\text{TsO})_4$  и TCAS, по сравнению с  $\text{YbTmPorph}(\text{Cl})$ , полоса  $S_{00}$  сдвигается батохромно на 12 нм, а логарифм интенсивности поглощения уменьшается с 3.53 до 3.05. Для двух Q-полос также наблюдается уменьшение их интенсивности со сдвигом в "красную" область.

При возбуждении иттербийсодержащего ИА в максимуме полосы  $S_{00}$  в ближней ИК-области спектра наблюдается 4f-люминесценция его ионов в области 960—1020 нм ( $\lambda_{\text{макс}} = 980$  нм), обусловленная переходом с подуровней возбужденного состояния  $^2F_{5/2}$  на подуровни основного состояния  $^2F_{7/2}$  (рис. 3). Сравнивая  $I_{\text{л}}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  в ассоциате с таковой в комплексе ТМРур и  $\text{Yb-TCAS}$ , необходимо отметить, что она снижается по сравнению с вышеуказанными монокомплексами. Регистрируемое уменьшение  $I_{\text{л}}$ , очевидно, связано с увеличением числа С–Н- и О–Н-связей, высокочастотные колебания которых приводят к ее гашению.

Наблюдаемые изменения свидетельствуют, согласно [10], о формировании супрамолекулярного каликсарен-порфиринового ассоциата в результате электростатического взаимодействия между четырьмя отрицательно заряженными сульфогруппами каликсарена и четырьмя положительно заряженными атомами азота пиридинных фрагментов порфирина. Подобная структура ионных ассоциатов была подтверждена также с помощью метода молекулярной механики (ММ<sup>+</sup>-метод, программа HYPERCHEM

5.1) (рис. 4). Расстояния между атомами азота пиридинных заместителей и атомами кислорода сульфогрупп, рассчитанные с помощью данной программы, составляют для ТМРур—TCAS 2.04—2.05 Å, а в случае  $\text{YbTmPorph}(\text{Cl})\text{—TCAS}$  — 2.25—

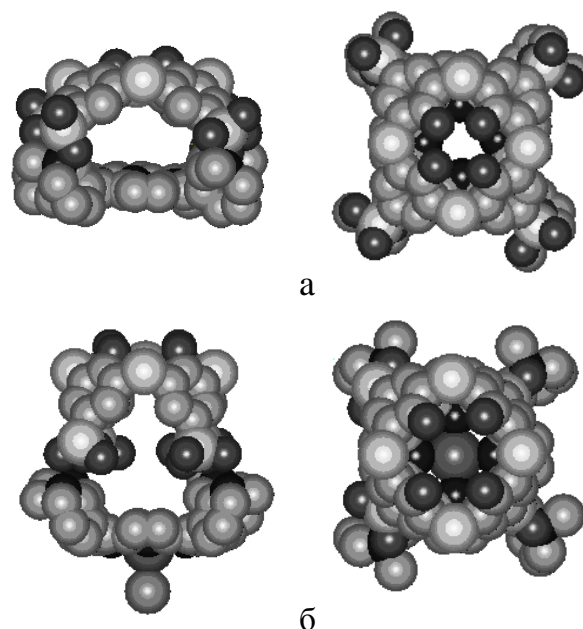


Рис. 4. Стереизображение оптимизированной методом молекулярной механики структуры ионных ассоциатов ТМРур—TCAS (а) и  $\text{YbTmPorph}(\text{Cl})\text{—TCAS}$  (б).

2.26 Å. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ для ионных ассоциатов ZnTMPyP с каликсаренами аналогичного строения [17, 18].

**РЕЗЮМЕ.** Отримано йонні асоціати на основі натрієвої солі 5,11,17,23-тетрасульфонато-25,26,27,28-тетрагідрокситіакалікс[4]арену з мезо-тетра(N-метил-3-піридил)порфірином та його комплексом з ітербієм. Визначено оптимальні умови утворення асоціатів, склад сполук, вивчено їх спектрально-люмінесцентні характеристики. Встановлено, що в йонному асоціаті з порфірина-том ітербію реалізується 4f-люмінесценція йонів цього елемента.

**SUMMARY.** The self-assemblies on the base of sodium salt of 5,11,17,23-tetrasulfonate-25,26,27,28-tetrahydroxythiacalix[4]arene with meso-tetra(N-methyl-3-pyridyl)porphyrin and its ytterbium complex were obtained. The optimal conditions of assemblies formation and composition of compounds were determined. Their spectral-luminescent characteristics were studied. It was established that in assembly with ytterbium-porphyrinates the 4f-luminescence of ytterbium ions was realized.

1. Morohashi N., Narumi F., Iki N. et al. // Chem. Rev. -2006. -**106**. -P. 5291—5316.
2. Iwamoto K., Araki K., Fujushima H. // J. Chem. Soc. -1992. -**15**. -P. 1885—1887.

3. Shevchuk S., Alexeeva E., Rusakova N. et al. // Mendeleev Commun. -1998. -**3**. -P. 104—105.
4. Wei Y., Guo X., Shuang Sh. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. -2005. -**81**. -P. 190—194.
5. Fianmengo R., Timmerman P., Huskens J. et al. // Tetrahedron. -2002. -**58**. -P. 757—764.
6. Baldini L., Ballester P., Casnati A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**. -P. 14181—14189.
7. Shivanyuk A., Rudkevich D., Reinhoudt D. // Tetrahedron Lett. -1996. -**37**. -P. 9341—9347.
8. Lang K., Kubat P., Lhotak P. et al. // Photochem. Photobiol. -2001. -**74**. -P. 558—565.
9. Fianmengo R., Timmerman P., Jong F. et al. // Chem. Commun. -2000. -P. 2313—2314.
10. Costanzo L., Geremia S., Randaccio L. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2001. -**40**. -P. 4245—4247.
11. Fianmengo R., Wojciechowski K., Crego-Calama M. et al. // Org. Lett. -2003. -**5**. -P. 3367—3370.
12. Radzki S., Krausz P., Gaspard S. et al. // Inorg. Chim. Acta. -1987. -**138**. -P. 139—143.
13. Casnati A., Ting Y., Berti D. et al. // Tetrahedron. -1993. -**49**. -P. 9815—9822.
14. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир. -1976.
15. Березин Б.Д., Койфман О.И. // Успехи химии. -1973. -**42**, № 11. -P. 2007.
16. Timkovich K., Tulinsky A. // Inorg. Chem. -1977. -**16**, № 4. -P. 962—963.
17. Gulino F., Lauceri R., Frish L. et al. // Chem. Eur. J. -2006. -**12**. -P. 2722—2729.
18. Moschetto G., Lauceri R., Gulino F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -**124**. -P. 14536—14537.

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

Поступила 17.01.2009

УДК: 546.16: 831'161.659.661.667.668

**О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Л.М. Рудковська, В.Ф. Зінченко**

### **ВЗАЄМОДІЯ ТЕТРАФТОРИДУ ЦИРКОНІЮ З НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИМИ ФТОРИДАМИ ЛАНТАНОЇДІВ (САМАРІЮ, ЄВРОПІЮ, ТУЛІЮ ТА ІТЕРБІЮ)**

Методами хімічного і рентгенофазового аналізу, УФ- та ІЧ-спектроскопії досліджено взаємодію між тетрафторидом цирконію та фторидами лантаноїдів (самарій, європій, тулій, ітербій) нижчих ступенів окиснення в температурному інтервалі 700—900 °С. Показано, що у всіх вивчених системах утворюються сполуки LnZrF<sub>6</sub> (Ln — Sm, Eu, Tu, Yb), кристалічна ґратка яких подібна до надструктури Yb<sub>27</sub>F<sub>64</sub>. Виключення становить фторцирконат тулію (TuZrF<sub>6</sub>), структура якого індексується по типу надструктури Tu<sub>13</sub>F<sub>32-8</sub> гексагональної сингонії. Для всіх отриманих сполук розраховано параметри кристалічних ґраток і зроблено віднесення частот смуг поглинання ІЧ-спектрів.

Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям — широкому діапазону прозорості та ни-

зькому рівню оптичних втрат [1, 2] — фторцирконатне скло є перспективним матеріалом для опти-

© О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, Л.М. Рудковська, В.Ф. Зінченко, 2009