

УДК 535.372:541.49:546.65

О.В. Снурникова, А.А. Савченко,
С.В. Топоров, Н.Н. Семенишин, Ю.В. Коровин, Н.В. Русакова

ГЕТЕРОМЕТАЛЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]АРЕНПОРФИРИНОВЫХ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ

Изучены условия образования и состав новых гетероядерных иттербийсодержащих ионных ассоциатов на основе кватернизованных *мезо*-пиридилпорфиринов, *пара*-тетрасульфонатотетрагидрокситиакаликс[4]арена и их металлокомплексов. Особое внимание уделено установлению влияния *d*-металлов на спектрально-люминесцентные свойства как самих ассоциатов, так и на 4*f*-люминесценцию иттербия в данных соединениях.

ВВЕДЕНИЕ. Порфирины и каликс[*n*]арены являются особыми соединениями благодаря не только их своеобразной пространственной и электронной структуре, но и целому ряду физических, химических и биологических свойств. В частности, их специфические спектрально-люминесцентные свойства находят применение в аналитической химии и биомедицинских исследованиях в качестве эффективных сенсоров. В последнее время привлекает внимание сочетание порфиринов с каликс[*n*]аренами, молекулы которых имеют пространственно-организованные полости и являются рецепторами для ионов и нейтральных молекул. Такие молекулярные ансамбли (как ковалентно, так и нековалентно связанные) могут выполнять роль рецепторов, функционирование которых контролируется по изменению спектрально-люминесцентных характеристик порфиринового фрагмента.

Следует отметить, что в работах [1–4], посвященных нековалентно связанным ансамблям на основе катионных порфиринов и анионных каликс[*n*]аренов, недостаточно внимания уделяется изучению взаимного влияния этих двух типов макроциклов. Кроме того, они практически не рассматривались как основа для гетерометалльных систем. Образование такого рода ассоциатов возможно благодаря наличию заряженных групп, которые находятся на периферии порфиринового макроцикла и верхнего/нижнего обода каликс[*n*]арена. При этом их особенностью является наличие свободной полости порфирина и одного из ободов каликс[*n*]арена, что делает их перспективными политопными системами не только для катионов металлов, но и для анионов и нейтральных молекул. С учетом изложенного выше изучение

таких систем представляется актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Настоящая работа является продолжением исследований соединений лантанидов с макроциклическими лигандами [5] и посвящена изучению спектрофотометрических и люминесцентных свойств гетероядерных лантанидсодержащих ионных ассоциатов на основе анионного *пара*-тетрасульфонатотетрагидрокситиакаликс[4]арена (TCAS) с катионными порфиринами — *мезо*-тетра(N-метил-4-пиридил)порфирином (TM4PyP), *мезо*-тетра(N-метил-3-пиридил)порфирином (TM3PyP) и их комплексов с Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ (рис. 1).

Водорастворимые TM3PyP и TM4PyP синтезированы при кипячении соответствующих пиридилпорфиринов с метил-*пара*-толуолсульфонатом в диметилформамиде в течение нескольких часов в соответствии с методикой [6]. Чистоту и индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ (элюирующая система: насыщенный раствор KNO₃—ацетонитрил в соотношении 1:4). Колоночную хроматографию проводили на нейтральных силикагеле (150 mesh) и окиси алюминия (150 mesh) различных марок (фирмы Merck). С целью контроля чистоты и индивидуальности соединений были использованы также методы ¹H ЯМР-и абсорбционной спектроскопии. Комплексы водорастворимых порфиринов *d*-металлов получены при взаимодействии соответствующих хлоридов и порфирина (0.05 ммоль в 10 мл дистиллированной воды) с последующим кипячением реакционной смеси на протяжении 3—3.5 ч. Протекающие реакции контролировали по спектрам поглощения. Полученные комплексы очищали методом колоночной хроматографии. Синтез и идентифи-

© О.В. Снурникова, А.А. Савченко, С.В. Топоров, Н.Н. Семенишин, Ю.В. Коровин, Н.В. Русакова, 2011

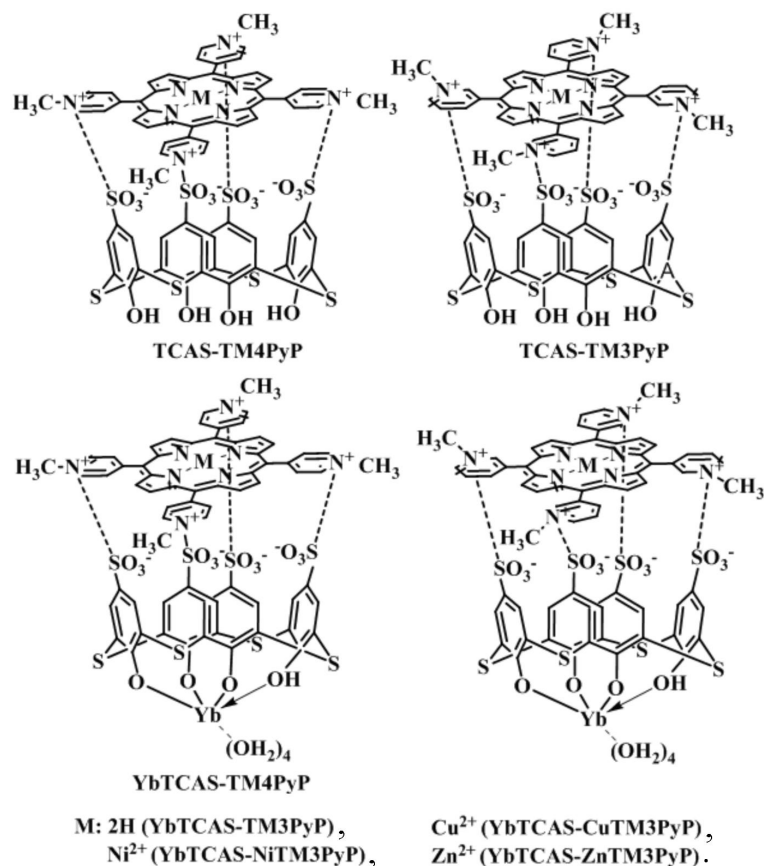


Рис. 1. Схематичные структуры ионных ассоциатов.

кацию TCAS и его лантанидсодержащих комплексов проводили согласно работе [7]. Исходные растворы каликс[4]арена, порфиринов и их комплексов готовили растворением точных навесок в среде фосфатных буферных растворов.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 UV/VIS. Спектры молекулярной флуоресценции и 4*f*-люминесценции получены на спектрофлуориметре Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon) при возбуждении ксеноновой лампы Xe-450 W. Величины энергий триплетных *T*₁-уровней органических лигандов определяли по методике с помощью спектров низкотемпературной (77 K) фосфоресценции их комплексов с лютецием. Интегральную интенсивность люминесценции (*I*_{люм}) измеряли, исходя из площади контура полосы спектра. Относительный квантовый выход 4*f*-люминесценции ионов Yb³⁺ в комплексах (ϕ) определяли по методике, используя в качестве эталона этанольный раствор Zn-тетрафенилпорфирина ($\phi=0.03$). Время жизни мо-

лекулярной флуоресценции (τ) измеряли при возбуждении в максимуме полосы Soret.

Образование ионных каликс[4]арен-порфириновых ассоциатов как на основе свободных лигандов, так и иттербийсодержащих описано ранее [5]. Что касается гетероядерных ионных ассоциатов (ИА), то они получены на основе предварительно синтезированных комплексов иттербия с TCAS (YbTCAS) и порфиринов *d*-металлов. При контроле образования ИА по спектрам поглощения и молекулярной флуоресценции порфиринового фрагмента, а также 4*f*-люминесценции иттербийсодержащих ансамблей методом ограниченного логарифмирования по кривым насыщения и методом изолярических серий [9] были определены состав и устойчивость комплексов.

Оптимальное значение pH образования TCAS-TM4PyP (определено по изменению интенсивности поглощения и 4*f*-люминесценции) находится в пределах 6.5—7.0, в отличие от TCAS-TM3PyP (pH 7.5—8.0 [5]), а формирование ассоциатов на основе YbTCAS происходит в более кислой среде — 5.5—6.0. Введение же *d*-металла в порфириновое кольцо незначительно влияет на pH образования ИА и для никель-, медь-, и цинксодержащих комплексов находится в области 6.0—6.5.

Более существенные изменения наблюдаются для значений времени образования ассоциатов. Так, формирование TCAS-M4PyP составляет 40 ± 5 мин, что на 10 мин больше, чем для TCAS-TM3PyP (30 ± 5 мин). Дальнейшее увеличение наблюдается для ассоциатов YbTCAS-TM3PyP и YbTCAS-TM4PyP, которые формируются в течение часа. Что касается гетероядерных ассоциатов, то время их образования с металлопорфиринами ZnTM3PyP, CuTM3PyP, NiTM3PyP составляет 60 ± 5, 70 ± 5 и 80 ± 5 мин соответственно.

Спектры поглощения и константы устойчивости изученных соединений представлены в табл. 1. Известно [10], что при образовании порфиринов металлов наблюдается уменьшение количества *Q*-полос в видимой области спектра до двух, а также бато- или гипсохромные сдвиги полос Soret по сравнению со свободными основаниями. Максимум полосы Soret в комплексе с никелем смещается гипсохромно на 6 нм, с цинком — батохром-

Т а б л и ц а 1

Характеристики спектров поглощения и константы устойчивости ионных ассоциатов (K) на основе ТМЗРуР (ТМ4РуР)* и их металлокомплексов

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ)			$K \cdot 10^{-5}$, M^{-1}
	Полоса Соре	Q-полосы		
		II полоса	I полоса	
NiTM3PyP	411(4.44)	525 (3.31)	552 (3.30)	—
CuTM3PyP	417 (4.40)	539 (3.20)	576 (2.53)	—
ZnTM3PyP	424 (4.55)	552 (3.36)	590 (2.58)	—
TCAS–TM3PyP	428 (4.08)	520 (2.98)	555 (2.55)	1.35 ± 0.04
TCAS–NiTM3PyP	415 (4.09)	531 (2.98)	555 (2.79)	0.56 ± 0.03
TCAS–CuTM3PyP	424 (4.10)	539 (3.04)	578 (2.30)	0.92 ± 0.02
TCAS–ZnTM3PyP	433 (4.25)	558 (3.06)	598 (2.34)	0.85 ± 0.04
YbTCAS–TM3PyP	430 (3.93)	524 (2.21)	558 (2.36)	1.27 ± 0.03
YbTCAS–NiTM3PyP	407 (4.02)	527 (2.84)	558 (2.68)	0.23 ± 0.05
YbTCAS–CuTM3PyP	412 (3.93)	543 (2.85)	580 (2.09)	0.56 ± 0.03
YbTCAS–ZnTM3PyP	425 (4.20)	557 (3.10)	600 (2.26)	0.24 ± 0.02
TCAS–TM4PyP	426 (4.45)	521 (2.92)	586 (2.68)	0.80 ± 0.02
YbTCAS–TM4PyP	429 (4.36)	526 (2.76)	588 (2.49)	0.60 ± 0.02

* $\lambda_{\text{макс}}$ (нм) TM3PyP (lg ϵ): 417 (4.45), 513 (3.19), 557 (2.73), 582 (2.55), 628 (1.50); $\lambda_{\text{макс}}$ TM4PyP (lg ϵ): 419 (4.77), 514 (3.26), 563 (2.93), 578 (2.55), 630 (1.53); $\lambda_{\text{макс}}$ LnTCAS, где Ln = YbCl₃ или LuCl₃ (lg ϵ): 214 (5.6), 254 (4.4), 316 (4.0).

но на 7 нм, не изменяясь для комплексов с медью по сравнению с исходным лигандом. В видимой области для данных комплексов наблюдаются длинноволновые сдвиги максимумов Q-полос в ряду Ni²⁺- < Cu²⁺- < Zn²⁺-комплексов. Подобные изменения в спектрах поглощения наблюдаются и при образовании ассоциатов каликс[4]аренов с порфиринами — батохромные сдвиги максимумов не только полосы Соре ($\Delta\lambda=11$ нм), но и Q-полос аналогичны изменениям в металлокомплексах. Сокращение количества Q-полос в спектре ассоциатов, по аналогии с металлопорфинами, свидетельствует об увеличении симметрии и структурной жесткости порфиринового макроцикла [10]. В случае ассоциатов TCAS с NiTM3PyP, CuTM3PyP, ZnTM3PyP наблюдается дальнейшее батохромное смещение максимумов полос Соре и Q-полос, при этом наибольший сдвиг характерен для цинксодержащего соединения ($\Delta\lambda=16$ нм).

Спектр поглощения иттербийсодержащего ассоциата с TM3PyP практически мало отличается от спектра TCAS–TM3PyP как по положению полос,

так и по их интенсивности (табл. 1). При образовании ассоциатов на основе TM4PyP спектры поглощения изменяются аналогичным образом. Для гетерометалльных ассоциатов по сравнению с YbTCAS–TM3PyP наблюдаются коротковолновые сдвиги максимумов полосы Соре на 23, 18 и 5 нм для YbTCAS–NiTM3PyP, YbTCAS–CuTM3PyP и YbTCAS–ZnTM3PyP соответственно. Батохромное смещение полос в видимой области особенно существенно для комплексов меди и цинка ($\Delta\lambda_{QI}=22\text{—}42$ нм, $\Delta\lambda_{QII}=19\text{—}23$ нм). Согласно [11] батохромные сдвиги Q_I-полос в спектрах металлопорфиринов при ассоциации с каликс[4]ареном свидетельствуют о том, что TCAS или YbTCAS являются экстралигандами по отношению к металлопорфириновому фрагменту.

Установлено, что состав всех исследуемых безметалльных и металлсодержащих ассоциатов равен 1:1. Согласно [1, 2] ИА образуются за счет компенсации зарядов сульфогрупп каликсареновых фрагментов и атомов азота пиридинных заместителей порфириновых колец, а существенное влияние

pH на процесс их образования обусловлено электростатическим характером взаимодействия между указанными группами. Более высокое значение констант образования с участием безметалльных лигандов ($K=(0.80\text{—}1.35) \cdot 10^5 M^{-1}$) свидетельствует о большей структурной гибкости свободных порфиринов [3], способствующей оптимальному взаимодействию двух макроциклов. Необходимо отметить, что наличие d-металла в порфириновой матрице приводит к уменьшению констант образования ИА в 1.5–2.4 раза, в то время как для гетероядерных ансамблей уменьшение значительно больше — 3.8–5.9 раз. Очевидно, наличие металлов в координационном узле любого из двух макроциклов изменяет пространственную организацию ансамбля, которая становится менее оптимальной, чем в случае незакомплексованных лигандов, что и приводит к наблюдаемому увеличению времени образования данных соединений.

Известно, что триплетное состояние (T_1) играет ключевую роль в безызлучательных потерях энергии электронного возбуждения в порфинах

Т а б л и ц а 2

Спектрально-люминесцентные характеристики мезо-тетра(N-метилпиридил)порфиринов, цинксодержащих комплексов и ионных ассоциатов

Соединение	λ_f , нм	S_1 , см^{-1}	τ_F , нс	Φ_F	λ_p , нм	T_1 , см^{-1}	τ_T , мс	Φ_T	$K_F \cdot 10^{-6}$, с^{-1}	$K_{ST} \cdot 10^{-6}$, с^{-1}
TM3PyP	667	14 990	16.2	0.22	806	12 410	0.5	0.78	13.6	48.1
TM4PyP	680	14 710	16.8	0.22	828	12 080	—	0.78	13.1	46.4
ZnTM3PyP	606	16 500	2.8	0.04	742	13 480	2.6	0.96	14.3	342.9
ZnTM4PyP	618	16 180	2.8	0.06	778	12 850	—	0.94	21.4	335.7
TCAS–TM3PyP	624	16 030	7.6	0.30	750	13 330	1.4	0.72	39.5	94.7
TCAS–TM4PyP	662	15 110	7.4	0.25	784	12 760	—	0.68	33.8	91.9
LuTCAS–TM3PyP	656	15 240	6.2	0.20	752	13 300	3.5	0.82	32.3	132.3
LuTCAS–TM4PyP	675	14 820	6.4	0.18	782	12 790	—	0.82	28.1	128.1
LuTCAS–ZnTM3PyP	670	14 930	3.5	0.15	773	12 940	4.4	0.80	42.9	228.6
LuTCAS–ZnTM4PyP	686	14 580	3.2	0.15	795	12 580	—	0.81	46.9	253.1

и порфиринах металлов [11]. При этом квантовый выход флуоресценции зависит как от химической структуры тетрапиррольного кольца, так и от природы металла. Хотя изучению внутримолекулярных процессов переноса энергии в молекулах порфиринов посвящено достаточно большое число работ [12—14], подобные исследования для ионных ассоциатов на их основе практически не проводились. Комплексообразование порфиринов с ионами металлов, имеющих незаполненные *d*-оболочки, приводит к усложнению системы возбужденных энергетических уровней. Известно [11], что для комплексов порфиринов с *d*-металлами в результате обменного взаимодействия *d*- и π -электронов возможно образование состояний высокой мультиплетности, а также смешивание состояний лиганда и металла. Значения энергий S_1 - и T_1 -уровней, а также другие данные по спектрам флуоресценции и фосфоресценции мезо-тетра(N-метилпиридил)порфиринов и ионных ассоциатов на их основе, характеризующие внутримолекулярные излучательные процессы в данных системах, представлены в табл. 2. Квантовый выход интеркомбинационной конверсии (Φ_T) с S_1 -уровня на T_1 -уровень рассчитан по уравнению $\Phi_T = 1 - \Phi_F$ [11], где Φ_F — квантовый выход флуоресценции порфиринсодержащих сое-

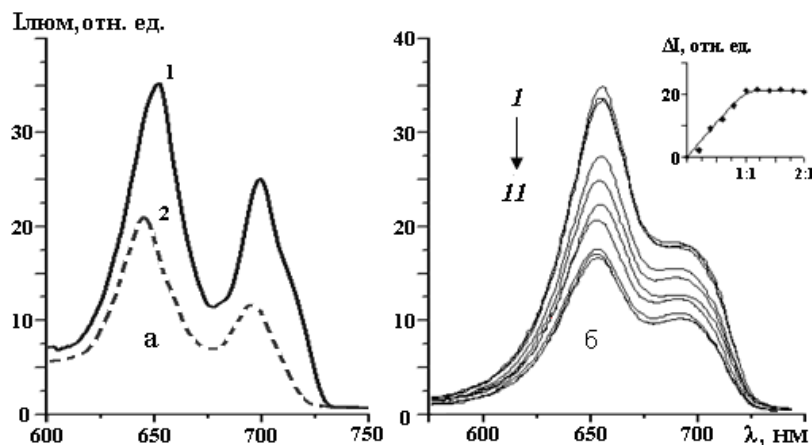


Рис. 2. *a* — Спектр флуоресценции TM3PyP (1) и ассоциата TCAS–TM3PyP (2) ($1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л); *б* — флуоресцентное титрование TM3PyP ($1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) раствором TCAS в среде фосфатного буфера (pH 8.0); (1 — 0; 2 — $2.0 \cdot 10^{-6}$; 3 — $4.0 \cdot 10^{-6}$; 4 — $6.0 \cdot 10^{-6}$; 5 — $8.0 \cdot 10^{-6}$; 6 — $1.0 \cdot 10^{-5}$; 7 — $1.2 \cdot 10^{-5}$; 8 — $1.4 \cdot 10^{-5}$; 9 — $1.6 \cdot 10^{-5}$; 10 — $1.8 \cdot 10^{-5}$; 11 — $2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л). На вставке — зависимость интенсивности флуоресценции TM3PyP ($1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) от концентрации TCAS. Значения ΔI рассчитаны при 667 нм.

динений. Наиболее интенсивной флуоресценцией и фосфоресценцией, которая наблюдается при комнатной температуре, обладают порфирилаты цинка и ассоциаты на их основе (табл. 2). В гетероядерных медьсодержащих соединениях не удалось зафиксировать флуоресценцию порфирина. Ее отсутствие (переход $S_1 \rightarrow S_0$) связано с высокой скоростью безизлучательной дезактивации уровня S_1 , обусловленной обменным взаимодействием *d*-электронов иона меди и π -электронов хромофора. Отсутствие фосфоресценции в порфиринах никеля было объяс-

нено [11] наличием в этих соединениях возбужденных уровней, расположенных ниже T_1 -состояния порфирина, и, следовательно, тушащих ее.

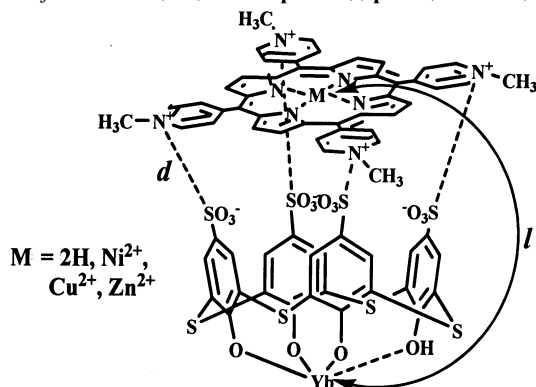
Спектры флуоресценции исследованных соединений подобны и состоят из двух полос (табл. 2, рис. 2), соответствующих 0-0-переходу в области 600—690 нм, и 0-1-переходу в области 705—730 нм. Получены также данные для наиболее интенсивной полосы фосфоресценции, максимум которой зафиксирован в области 740—830 нм при 77 К. Необходимо отметить, что при образовании ассоциатов, аналогично металлокомплексам, наблюдаются коротковолновые сдвиги максимумов полос спектров флуоресценции ($\Delta\lambda = 18\text{--}43$ нм), которые сопровождаются уменьшением интенсивности и изменением их соотношений. При этом величина гипсохромного сдвига для лантанидсодержащих ИА меньше, чем для незакомплексованных лигандов ($\Delta\lambda = 5\text{--}11$ нм). Что касается спектров флуоресценции гетероядерных ИА, то для них наблюдается незначительный батохромный сдвиг. Подобные изменения характерны и для спектров фосфоресценции исследуемых соединений.

Установлено, что вероятность излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ (K_F) монотонно возрастает в ряду: свободные основания < порфирилаты цинка < ассоциаты порфиринов с LuTCAS < ассоциаты на основе лигандов < гетерометалльные ассоциаты. Данные изменения, по аналогии с [11], связаны с воздействием структурных факторов, проявляющихся при образовании порфиринов или ионных ассоциатов. Влияние тех же структурных факторов на вероятность перехода $S_1 \rightarrow T_1$ (K_{ST}) значительно слабее, чем на вероятность K_F . Согласно [15], вероятность данного перехода зависит главным образом от скелетных C—C- и C—H-колебаний порфиринового макроцикла, при этом K_{ST} как для порфиринов, так и ионных ассоциатов больше по сравнению с исходными порфиринами, что свидетельствует об увеличении структурной жесткости порфириновой составляющей в данных системах. Следует также отметить, что увеличение времени жизни нижних триплетных уровней молекул в ряду TCAS—TM3PyP < LuTCAS—TM3PyP < LuTCAS—ZnTM3PyP от 1.4 до 4.4 мс связано с тем, что в отличие от металлокомплексов так называемые центральные имино-водороды свободных оснований порфиринов участвуют в их деградации.

Во всех изученных иттербийсодержащих ассоциатах реализуется 4f-люминесценция в ближней ИК-области спектра ($\lambda_{\text{макс}} = 982\text{--}986$ нм) (табл.

Т а б л и ц а 3

Структурные и спектрально-люминесцентные характеристики 4f-люминесценции иттербийсодержащих ассоциатов



Ассоциат*	l	d_{cp}	$\lambda_{\text{Yb}^{3+}}$, нм	$\Phi_{\text{Yb}} \cdot 10^3$ **
	Å			
YbTCAS—TM3PyP	7.83	2.77	986	0.98
YbTCAS—TM4PyP	7.98	2.92	984	0.87
YbTCAS—ZnTM3PyP	7.17	2.55	984	1.32
YbTCAS—ZnTM4PyP	7.64	2.76	982	1.24
YbTCAS—NiTM3PyP	7.21	2.45	983	1.42
YbTCAS—NiTM4PyP	7.69	2.80	983	1.29
YbTCAS—CuTM3PyP	7.23	2.46	985	1.18
YbTCAS—CuTM4PyP	7.62	2.74	983	1.22

* $C_{\text{ИА}} = 10^{-5}$ моль/л, $T = 293$ К; ** $\Phi_{\text{YbTCAS}} = 0.21 \cdot 10^{-3}$, $\Phi_{\text{YbTM3PyP}} = 1.84 \cdot 10^{-3}$, $\Phi_{\text{YbTM4PyP}} = 1.79 \cdot 10^{-3}$.

3, рис. 3). Необходимо отметить, что люминесценция Yb^{3+} в порфирилатах была зарегистрирована при возбуждении в полосу Soret, а в каликсарен-порфириновых ассоциатах — также и в полосу каликсаренового макроцикла ($\lambda_{\text{возб}} = 280\text{--}320$ нм). Совпадение спектров поглощения комплексов YbTCAS со спектрами возбуждения 4f-люминесценции указывает на реализацию механизма внутримолекулярного переноса энергии возбуждения с нижнего T_1 -уровня каликсаренового фрагмента на резонансный ${}^2F_{5/2}$ -уровень иона Yb^{3+} . Молекулярная люминесценция TCAS в ионных ассоциатах не наблюдается, а в порфириновой составляющей она потушена на 30—40 %. Таким образом, порфириновый фрагмент в данных соединениях является фотоантенной, не участвующей в координации лантанида.

Было найдено, что значения квантового выхода 4f-люминесценции иттербийсодержащих мо-

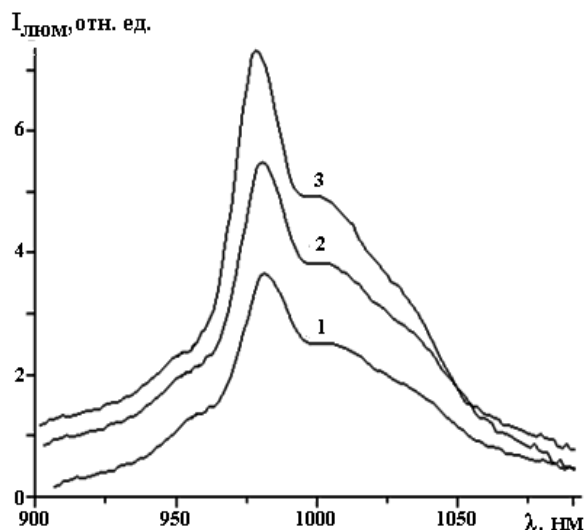


Рис. 3. Спектры $4f$ -люминесценции YbTCAS (1), YbTCAS-TM3PyP (2) и YbTM3PyP (3). $C_{\text{компл}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH 5.5–6.0; $\lambda_{\text{возб}} = 310, 315, 430$ нм; $T = 295$ К.

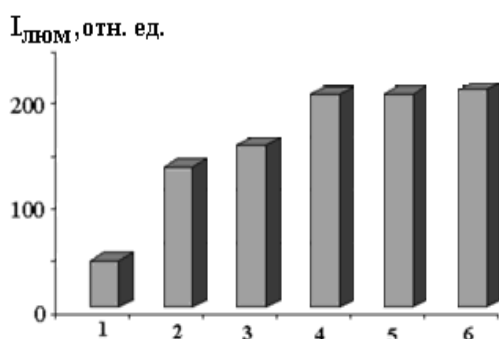


Рис. 4. Диаграмма интенсивности $4f$ -люминесценции YbTCAS (1) и в ионных ассоциатах: 2 — YbTCAS-TM4PyP; 3 — YbTCAS-TM3PyP; 4 — YbTCAS-ZnTM3PyP; 5 — YbTCAS-CuTM3PyP; 6 — YbTCAS-NiTM3PyP.

нометалльных ассоциатов увеличиваются по сравнению с YbTCAS в 4.1–4.6 раза, но являются в два раза меньшими по сравнению с порфиринами иттербия (рис. 4, 5). Определено также, что квантовый выход $4f$ -люминесценции гетероядерных соединений не зависит от природы d -металла, составляя для ИА на основе YbTCAS-(M)TM3PyP 1.18–1.32 и 1.22–1.29 — для YbTCAS-(M)TM4PyP. С помощью программы HyperChem® 7.01 (метод MM⁺ [16]) были вычислены расстояния между металлами-комплексообразователями (1), а также усредненные расстояния между атомами кислорода сульфогрупп каликсареновых фрагментов и атомами азота пиридинных заместите-

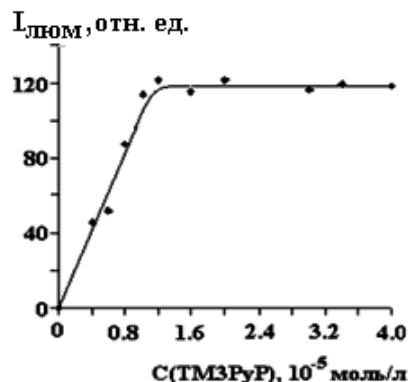


Рис. 5. Изменение интенсивности $4f$ -люминесценции YbTCAS ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при изменении концентрации TM3PyP.

лей порфириновых колец (d_{cp}) (табл. 3). Расчетные данные хорошо согласуются с результатами, полученными ранее [3] для каликсарен-порфириновых систем, образованных *para*-тетрасульфопропоксипропилкаликс[4]ареном и цинковыми комплексами мезо-тетра-3-пиридилпорфиринов, кватернизированных алифатическими, ароматическими или гетероциклическими радикалами. Вследствие симметричного расположения порфириновой матрицы относительно каликс[4]аренового комплекса расстояния между d - и f -металлами в координационных узлах макроциклов практически равны для всех гетероядерных ассоциатов. При этом наблюдается уменьшение данной величины на 0.60–0.66 Å, по сравнению с расстоянием от атома иттербия до координационного узла TM3PyP и на 0.69–0.76 Å — для YbTCAS-TM4PyP. Расстояния между атомами кислорода и азота претерпевают аналогичные изменения: уменьшаются для ассоциатов на основе порфиринов металлов по сравнению с ансамблями свободных порфиринов ($\Delta d(\text{O-N}) = 0.12\text{--}0.32$ Å) и практически не зависят от природы d -металла.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что порфирилаты d -металлов выполняют функцию организующего структурного звена в рассмотренных ионных ассоциатах.

РЕЗЮМЕ. Вивчено умови утворення і склад нових гетероядерних ітербійвмісних іонних асоціатів на основі кватернізованих мезо-піридилпорфіринів, *para*-тетрасульфонатотетрагідроксипропілкалікс[4]арену та їх металокомплексів. Особливу увагу приділено встановленню впливу d -металів на спектрально-люмінесцентні властивості як самих асоціатів, так і на $4f$ -люмінесценцію іона ітербію в даних сполуках.

SUMMARY. The conditions of formation and composition of new heteronuclear ytterbium-containing self-assemblies on the base of quaternized *meso*-pyridilporphyrins, *para*-tetrasulphonatotetrahydroxythiacalix[4]arene and their metal complexes were studied. Special attention was gained to the establishment of influence of *d*-metals both on spectral-luminescent properties of assemblies and on the 4*f*-luminescence of ytterbium in these compounds.

1. Lang K., Kubat P., Lhotak P. et al. // Photochem. Photobiol. -2001. -**74**, № 4. -P. 558—565.
2. Wei Y., Guo X., Shuang Sh. et al. // J. Photochem. Photobiol. B: Biology. -2005. -**81**. -P. 190—194.
3. Fiammengo R., Timmerman P., Huskens J. et al. // Tetrahedron. -2002. -**58**. -P. 757—764.
4. Gulino F., Lauceri R., Frish L. et al. // Chem. Eur. J. -2006. -**12**. -P. 2722—2729.
5. Русакова Н.В., Снурникова О.В., Семенишин Н.Н. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 8. -С. 79—83.
6. Khan T., Hriljac J. // Inorg. Chim. Acta. -1999. -**294**. -P. 179—182.
7. Кость С.С., Русакова Н.В., Мустафина А.Р., Коровин Ю.В.

// Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 2. -С. 75—79.

8. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. -М.: Мир, 1972.
9. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
10. Аскарков К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. Порфирины: структура, свойства, синтез. -М.: Наука, 1985.
11. Аскарков К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. -М.: Наука, 1987.
12. Котло В.Н., Соловьев К.Н., Шкирман С.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1975. -**39**, № 9. -С. 1972—1976.
13. Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 7. -С. 656—686.
14. Кузнецова Р.Т., Ермолина Е.Г., Гадиров Р.М. и др. // Оптика и спектроскопия. -2009. -**106**, № 5. -С. 750—755.
15. Byrne J.P., McCooy E.E., Ross I.C. // Austral. J. Chem. -1965. -**18**, № 10. -P. 1589—1603.
16. HyperChem, version 7.01, Hypercube, Inc., Gainesville, FL, 2002.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 01.12.2010

УДК 546.719:541.49

Д.В. Бобухов, А.В. Штеменко

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ (I) С ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Триацватрикарбонилрения (I) бромид реагирует с феруловой кислотой в растворе метанола с образованием би-ядерного комплексного соединения, в котором феруловая кислота выступает в качестве мостикового лиганда. Полученный комплекс охарактеризован методами элементного анализа, УФ-, ИК- и ¹H ЯМР- спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время химии комплексного катиона $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ уделяется достаточно много внимания, что связано с возможностью использовать его для разработки радиофармацевтических препаратов на основе ^{186/188}Re, кроме того, он может выступать в качестве модели при изучении химии $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$. Значительный интерес к этому катиону можно объяснить высокой стабильностью *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3^+$ фрагмента, что позволяет рассматривать его в качестве центра для построения более сложных полиядерных гомо- и гетероядерных систем с заранее заданным строением

и прогнозируемыми физико-химическими свойствами. Кроме того, в состав катиона входят лабильные молекулы воды, которые могут быть легко замещены на моно-, би- и тридентатные лиганды различного размера, формы и содержащие различные донорные атомы [1]. В большинстве случаев исследования в этой области сфокусированы на реакциях между биомолекулами и $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Так, во многих работах изучается взаимодействие $\text{Re}(\text{CO})_3$ -содержащих соединений с нуклеиновыми кислотами, аминокислотами, пептидами и протеинами [2—4].

© Д.В. Бобухов, А.В. Штеменко, 2011