

Фотопереключаемые супрамолекулярные системы на основе карбоксильных производных тиакаликсаренов и их комплексов с ионами Zn(II) и Tb(III)

А. С. Овсянников,^{a,b@} З. В. Ахметзянова,^a Г. Р. Аллаhverдили,^a Р. И. Нугманов,^a
С. Е. Соловьёва,^{a,b} И. С. Антипин,^{a,b} А. И. Коновалов^{a,b}

Посвящается Академику РАН Ирине Петровне Белецкой по случаю ее юбилея

^aКазанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Российская Федерация

^bИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, 420088 Казань, Российская Федерация

@E-mail: osaalex2007@rambler.ru

Получены новые функционализированные по нижнему ободу тиакаликс[4]арены в конформации 1,3-альтернат, содержащие фотопереключаемые азобензольные фрагменты и карбоксильные группы в качестве центров связывания катионов. На основе синтезированных макроциклов и их комплексов с катионами Zn(II) и Tb(III) созданы фотопереключаемые супрамолекулярные системы, которые могут формироваться и разрушаться под действием света.

Ключевые слова: Фотопереключаемые наноагрегаты, тиакаликс[4]арены, азо-группа, координационные соединения цинка и тербия.

Photoswitchable Supramolecular Systems Based on Carboxyl Derivatives of Thiocalix[4]arene and Their Complexes with Zn(II) and Tb(III) Ions

A. S. Ovsyannikov,^{a,b@} Z. V. Akhmetzyanova,^a G. R. Allahverdilli,^a R. I. Nougmanov,^a
S. E. Solovieva,^{a,b} I. S. Antipin,^{a,b} and A. I. Konovalov^{a,b}

^aKazan Federal University, 420008 Kazan, Russian Federation

^bA.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation

@Corresponding author E-mail: osaalex2007@rambler.ru

New lower rim functionalized thiocalix[4]arenes 7 and 8 in 1,3-alternate conformation containing photoswitchable azobenzene fragments and carboxyl groups as cation binding sites were obtained. The structure of the obtained compounds was established by 1D and 2D NMR ¹H spectroscopy and MALDI-TOF mass spectrometry. The ability of compounds 7 and 8 to form nanoaggregates in solution was studied by dynamic light scattering (DLS) both in the presence of cations of d/f elements and without them. Compound 7 forms in the solution time-stable nanoparticles with a diameter of about 3.5 nm, which, according to molecular modeling, are monomers. A similar result has been obtained for complexes based on Zn (II) and Tb(III) cations in different metal/ligand ratios (from 1:1 to 4:1). The metal/ligand=2:1 stoichiometry determined by the UV-titration method for the complexes based on compound 7 indicates the formation of intramolecular chelate complexes typical for calixarenes in the 1,3-alternate conformation. Irradiation of macrocycle 7 solutions at a wavelength of 254 nm (8 W) for 30 minutes resulted in a small decrease of size of the nanoparticles till 2-2.5 nm. Obviously, compound 7 in cis form becomes more compact, which was confirmed by quantum-chemical modeling. A similar result is observed for the complexes with Zn(II) cations. For the Tb(III) ions which are considered as harder acids

relative to Zn(II) cations, accordingly to HSAB theory, the aggregation process leads to increasing of nanoparticle size due to the interaction of Tb(III) cations with peripheral cis-N=N groups of compound 7. In contrast to macrocycle 7, compound 8 with Zn(II) and Tb(III) cations forms complexes of 1:1 stoichiometry. This leads to dramatic changing of aggregation behaviour of compound 8 compared to compound 7 either in the absence or in the presence of metal ions in the solution. Photoisomerization of the macrocycle 8 afforded an increasing (up to 2000 nm) of the size of the nanoaggregates observed in the solution. Thus, the formation of nanoscaled aggregates based on synthesized macrocycles and their complexes with Zn(II) and Tb(III) cations depends significantly on the availability of carboxyl groups for intermolecular interactions and the ability of metal ions to bind peripheral cis-azo groups. So, it has been shown that on the basis of synthesized macrocycles and their complexes with Zn(II) and Tb(III) cations, the photoswitchable supramolecular systems able to be controlled by the light irradiation can be created.

Keywords: External stimuli, photoswitchable nano-sized aggregates, thiacalix[4]arenes, azobenzene, Zn complexes, Tb complexes.

Введение

Контроль над свойствами надмолекулярных систем, образованных в результате различных видов межмолекулярных взаимодействий и построенных по принципу «снизу-вверх», является одной из актуальных задач современной супрамолекулярной химии, направленной на создание «умных» материалов и устройств.^[1-3] Особую роль в создании таких материалов и устройств играет наличие в структуре компонентов супрамолекулярных систем, фрагментов, позволяющих управлять процессами их молекулярного распознавания. В этой связи, представляется важным дизайн и синтез рецепторных молекул, способных как к самоорганиза-

ции и самосборке в супрамолекулярные системы, так и к изменению пространственной структуры и рецепторной способности при изменении внешних факторов, таких как, pH среды, длины волны электромагнитного излучения, температуры, электростатического потенциала. Одним из наиболее удобных и доступных способов управления супрамолекулярными структурами является свет, с помощью которого можно эффективно переключать их физические и химические свойства, контролировать процессы связывания/освобождения субстратов различной природы.^[4,5]

Хорошо известно, что каликсарены являются удобной макроциклической матрицей для дизайна молекул-хозяев,^[6-9] новых амфифильных соединений,^[10-12]

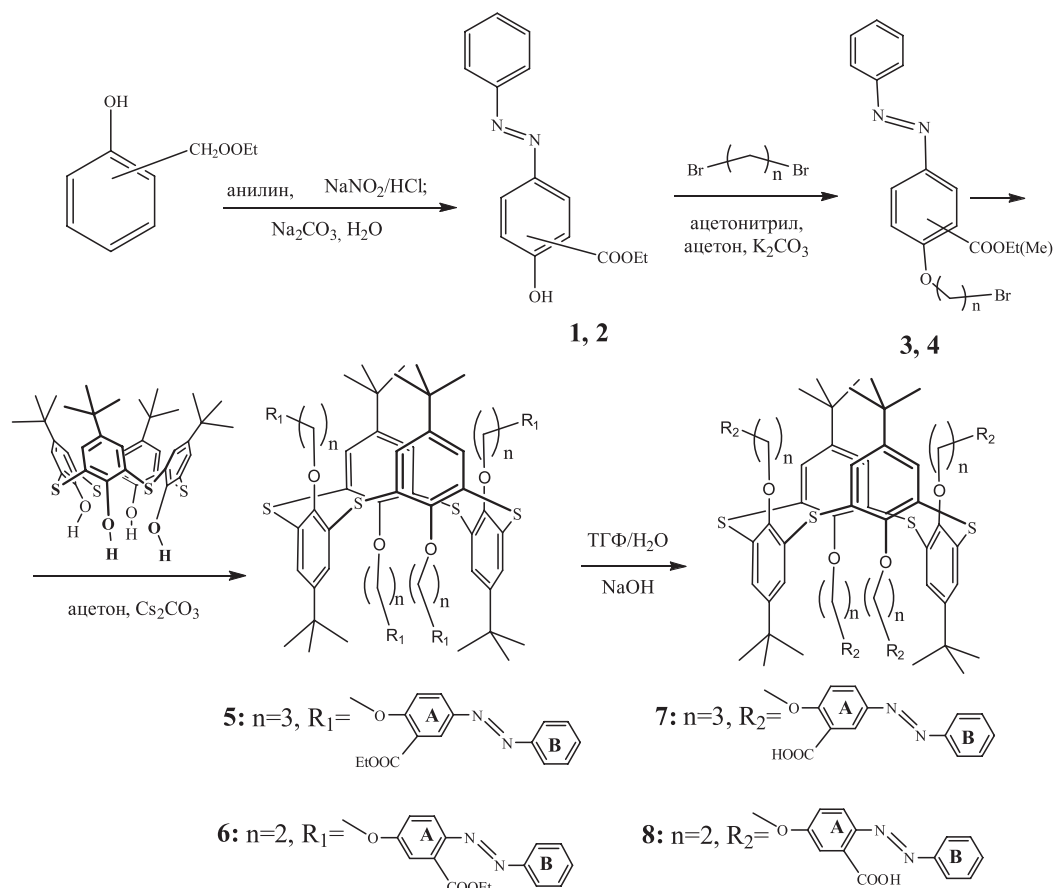


Схема 1.

а также молекулярных тектонов, образующих полимерные структуры с катионами металлов в кристаллической фазе.^[13-15] В настоящей работе для создания фотопереключаемых супрамолекулярных систем были использованы карбоксильные производные тиакаликс[4]арена **7**, **8**, содержащие азобензольные фрагменты, расположенные в боковой цепи заместителей нижнего обода (Схема 1). Благодаря своей способности к обратимой фотоизомеризации, азобензольную группу широко применяют в качестве фотопереключаемого центра в дизайне различных супрамолекулярных систем.^[16,17] В то же время наличие в структуре молекул карбоксильных групп, зафиксированных на противоположных сторонах каликсареновой матрицы, способствует образованию высоко-размерных структур при взаимодействии с катионами как *d*, так и *f* элементов.

Экспериментальная часть

Растворители перед применением очищали по известным методикам.^[18] В работе использовались коммерчески доступные реагенты из каталогов фирм Sigma-Aldrich и Alfa-Aesar. Синтез исходного *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена произведен согласно литературным методикам. Чистоту веществ контролировали методом ТСХ на пластинках “Merck UV 254” с использованием ультрафиолетовой лампы VL-6.LC (6W-254 nm).^[19] Элементный анализ выполнен на CHNS/O анализаторе «Perkin Elmer PE 2400 series 2». ЯМР эксперименты выполнены на спектрометре Avance 600 Nanobay фирмы Bruker (600.13 МГц для ¹H). В качестве внутреннего стандарта использовали CDCl₃ (δ_H 7.26 м.д.). Масс-спектры MALDI получены на масс-спектрометре UltraFlex III TOF/TOF в линейном режиме, в качестве матрицы использовали *n*-нитроанилин. Лазер Nd:YAG, λ=355 нм. Фиксировались положительно заряженные ионы. Температура плавления веществ определялась с помощью нагревательного столика Stuart SMP10 (точность измерения 0.1 °C).

Эксперименты по динамическому рассеянию света (ДРС) были выполнены на приборе Zetasizer Nano (Malvern Instruments, USA) с использованием 10 mW 633 nm He-Ne лазера, полученные данные были обработаны программой DTS (Dispersion Technology Software 5.00). Растворы были предварительно отфильтрованы через фильтр Millex HV 0.45 μm, эксперименты выполнены в пластиковых кюветах DTS 0012 (Sigma-Aldrich, USA) при 25 °C. Для каждого образца проводилось минимум три измерения. УФ-спектры были записаны на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-35 с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Синтез

Синтез соединений 1 и 2. К смеси, состоящей из охлажденного до 0 °C этилового эфира салициловой кислоты (либо *мета*-гидроксibenзойной кислоты) (41.4 ммоль), 70 мл насыщенного раствора Na₂CO₃ и 30 мл C₂H₅OH, по каплям приливали охлажденную до 0 °C смесь (82.8 ммоль) хлорида фенилдиазония и 15 мл (5 M) соляной кислоты. Реакционную смесь перемешивали 30 минут, затем час при комнатной температуре и 6 часов при 50 °C. Раствор приобретал сначала желтый, а затем желто-оранжевый (либо темно-бордовый) цвет. После этого к реакционной смеси добавляли 20 мл разбавленной HCl (конц. 5M), 60 мл хлороформа, отделяли органический слой, промывали водой (3×20 мл), сушили над MgSO₄. Органический растворитель удаляли в вакууме.

Соединение 1, этил(Е)-2-гидрокси-5-(фенилдиазенил)бензоат, порошок коричневого цвета. Выход 77 %. T_{пл}=82.4 °C. Найдено (%): C 66.66, H 5.22, N 10.36. Вычис-

лено для C₁₅H₁₄N₂O₃ (%): C 66.72, H 5.18, N 10.32. MALDI-TOF *m/z*: 294.19 [(M+Na)⁺]. ЯМР ¹H (CDCl₃, 298 K) δ_H м.д.: 8.47 (д, J=2.4 Гц, 1H, Ar_A), 8.10 (дд, J₁=8.8 Гц, J₂=2.4 Гц, 1H, Ar_A), 7.90 (д, J=8.0 Гц, 2H, Ar_B), 7.46–7.53 (м, 3H, Ar_B), 7.08 (д, J=8.8 Гц, 1H, Ar_A), 4.47 (к, J=7.2 Гц, 2H, -C(O)O-CH₂-), 1.47 (т, J=7.2 Гц, 3H, -CH₃).

Соединение 2, этил(Е)-5-гидрокси-2-(фенилдиазенил)бензоат, выделяли методом колоночной хроматографии (этилацетат:гексан=1:6), после высушивания продукт – порошок бордово-красного цвета. Выход 61 %. T_{пл}=105.3 °C. Найдено (%): C 66.66, H 5.22, N 10.36. Вычислено для C₁₅H₁₄N₂O₃ (%): C 66.75, H 5.25, N 10.38. MALDI-TOF *m/z*: 309.47 [(M+K)⁺]. ЯМР ¹H (CDCl₃, 298 K) δ_H м.д.: 7.87 (д, J=6.6 Гц, 2H, Ar_B), 7.70 (д, J=9.1 Гц, 1H, Ar_A), 7.43–7.50 (м, 3H, Ar_B), 7.24 (д, J₁=9.1 Гц, 1H, Ar_A), 7.03 (дд, J₁=9.1 Гц, J₂=2.8 Гц, 1H, Ar_A), 4.38 (к, J=7.2 Гц, 2H, -C(O)O-CH₂-), 1.33 (т, J=7.2 Гц, 3H, -CH₃).

Синтез соединений 3 и 4. К 250 мл абсолютного ацетонитрила добавили 23 ммоль соединения **1** (или **2**), 70 ммоль K₂CO₃, перемешивали полученную смесь при 80 °C в течение 30 минут. Затем добавляли 24 мл 1,3-дибромпропана (или 1,2-дибромэтана) и выдерживали при кипячении в течение 60 часов. Полноту протекания реакции контролировали методом ТСХ. После завершения реакции растворитель удаляли в вакууме досуха. После этого добавляли 20 мл разбавленной HCl (конц. 2M), 100 мл хлороформа, отделяли органический слой, промывали водой (3×50 мл), сушили над MgSO₄. Органический растворитель удаляли в вакууме.

Соединение 3, этил(Е)-2-(3-бромпропокси)-5-(фенилдиазенил)бензоат, очищали колоночной хроматографией, (элюент этилацетат:гексан=1:3), после высушивания продукт – порошок оранжевого цвета. Выход 76 %. T_{пл}=68.3 °C. Найдено (%): C 55.38, H 4.95, N 7.20. Вычислено для C₁₈H₁₉BrN₂O₃ (%): C 55.29, H 4.89, N 7.16. MALDI-TOF *m/z*: 414.59 [(M+Na)⁺]. ЯМР ¹H (CDCl₃, 298 K) δ_H м.д.: 8.43 (д, J=2.4 Гц, 1H, Ar_A), 8.05 (дд, J₁=8.8 Гц, J₂=2.4 Гц, 1H, Ar_A), 7.90 (д, J=7.2 Гц, 2H, Ar_B), 7.44–7.53 (м, 3H, Ar_B), 7.11 (д, J=8.8 Гц, 1H, Ar_A), 4.40 (к, J=7.2 Гц, 2H, -C(O)O-CH₂-), 4.29 (т, J=5.6 Гц, 2H, -OCH₂-), 3.72 (т, J=6.4 Гц, 2H, -CH₂Br), 2.40 (п, J=5.6 Гц, 2H, -CH₂CH₂CH₂-), 1.42 (т, J=7.2 Гц, 3H, -CH₃).

Соединение 4, этил(Е)-5-(2-бромэтокси)-2-(фенилдиазенил)бензоат, очищали колоночной хроматографией, (элюент этилацетат:гексан=1:6) после высушивания продукт – порошок оранжевого цвета. Выход 74 %. T_{пл}=82.5 °C. Найдено (%): C 54.13, H 4.54, N 7.43. Вычислено для C₁₇H₁₇BrN₂O₃ (%): C 54.17, H 4.50, N 7.49. MALDI-TOF *m/z*: 417.32 [(M+K)⁺]. ЯМР ¹H (CDCl₃, 298 K) δ_H м.д.: 7.88 (д, J=9.1 Гц, 2H, Ar_B), 7.75 (д, J=9.1 Гц, 1H, Ar_A), 7.46–7.51 (м, 3H, Ar_B), 7.27 (д, J=2.8 Гц, 1H, Ar_A), 7.10 (дд, J₁=9.1 Гц, J₂=2.8 Гц, 1H, Ar_A), 4.38–4.43 (м, 4H, -OCH₂- и -C(O)O-CH₂-), 3.68 (т, J=6.8 Гц, 2H, -CH₂Br), 1.34 (т, J=6.8 Гц, 3H, -CH₃).

Синтез соединений 5 и 6. Раствор 0.30 г (0.4161 ммоль) *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена и 2.69 г (8.3 ммоль) прокаленного Cs₂CO₃ в 130 мл абсолютного ацетона перемешивали при кипячении в течение 30 минут и затем к нему добавляли 3.21 г (8.3 ммоль) этил-2-(3-бромпропокси)-5-[(1Е)-2-фенилдиазенил]бензоата (либо 5-(2-бромэтокси)-2-[(1Е)-2-фенилдиазенил]бензоата). Реакционная смесь приобретала коричневый или оранжевый цвет и ее кипятили при перемешивании в атмосфере аргона в течение 80 часов. После упаривания досуха реакционной смеси к остатку добавляли 150 мл разбавленного раствора HCl (конц. 2 M) и водную фазу экстрагировали хлороформом (200 мл). Органический слой сушили над MgSO₄, и после удаления растворителя был получен маслянистый остаток. Целевые соединения в чистом виде были выделены колоночной хроматографией (элюент этилацетат:гексан=1:10).

Соединение 5: продукт оранжевого цвета. Выход 55 %. T_{пл}=136–137 °C. Найдено (%): C 68.52, H 6.19, N 5.75.

Вычислено для $C_{112}H_{120}N_8O_{16}S_4$ (%): C 68.55, H 6.16, N 5.71. MALDI-TOF m/z : 1964.21 $[(M)^+]$. ЯМР 1H ($CDCl_3$, 298 K) δ_H м.д.: 8.37 (д, $J=2.4$ Гц, 4H, Ar_A), 8.01 (дд, $J_1=8.0$ Гц, $J_2=2.4$ Гц, 4H, Ar_A), 7.91 (д, $J=7.2$ Гц, 8H, Ar_B), 7.45–7.52 (м, 20H, Ar , Ar_B), 7.01 (д, $J=8.0$ Гц, 4H, Ar_A), 4.41 (к, $J=7.2$ Гц, 8H, $-C(O)O-CH_2-$), 4.22 (т, $J=5.6$ Гц, 8H, Ar_A-OCH_2-), 4.04 (т, $J=5.6$ Гц, 8H, $-CH_2O-Ar$), 1.62 (п, $J=5.6$ Гц, 8H, $-CH_2CH_2CH_2-$), 1.36 (т, $J=7.2$ Гц, 12H, $-CH_3$), 1.24 (с, 36H, $t-Bu$).

Соединение 6: продукт оранжевого цвета. Выход 51 %. $T_{пл.}=210-211$ °С. Найдено (%): C 68.11, H 5.86, N 5.92. Вычислено для $C_{108}H_{112}N_8O_{16}S_4$ (%): C 68.05, H 5.92, N 5.88. MALDI-TOF m/z : 1906.77 $[(M)^+]$. ЯМР 1H ($CDCl_3$, 298 K) δ_H м.д.: 7.86 (д, $J=6.8$ Гц, 8H, Ar_B), 7.72 (д, $J=8.8$ Гц, 4H, Ar_A), 7.44–7.52 (м, 20H, Ar , Ar_B), 7.23 (д, $J=2.4$ Гц, 4H, Ar_A), 7.02 (д, $J_1=8.8$ Гц, $J_2=2.4$ Гц, 4H, Ar_A), 4.43 (т, $J=5.8$ Гц, 8H, Ar_A-OCH_2-), 4.38 (к, $J=7.2$ Гц, 8H, $-C(O)O-CH_2-$), 4.04 (т, $J=5.8$ Гц, 8H, $-CH_2O-Ar$), 1.32 (т, $J=7.2$ Гц, 12H, $-CH_3$), 1.21 (с, 36H, $t-Bu$).

Синтез соединений 7 и 8. К раствору 0.20 г (0.1 ммоль) соединения **5** (или **6**) в 120 мл ТГФ было добавлено 0.04 г NaOH (1 ммоль) в 40 мл дистиллированной воды. Реакция проводилась при постоянном перемешивании и кипячении в течение 30 часов. После добавления к реакционной смеси 80 мл разбавленной HCl (конц. 2M) наблюдалось выпадение оранжевого осадка. Полученный осадок был отфильтрован.

Соединение 7: продукт оранжевого цвета. Выход 92 %. $T_{пл.}=169-170$ °С. Найдено (%): C 67.61, H 5.61, N 5.98. Вычислено для $C_{104}H_{104}N_8O_{16}S_4$ (%): C 67.51, H 5.67, N 6.06. MALDI-TOF m/z : 1984.39 $[(M+pNA)^+]$. ЯМР 1H ($CDCl_3$, 298 K) δ_H м.д.: 8.64 (д, $J=2.4$ Гц, 4H, Ar_A), 8.15 (дд, $J_1=9.2$ Гц, $J_2=2.4$ Гц, 4H, Ar_A), 7.93 (д, $J=7.2$ Гц, 8H, Ar_B), 7.46–7.55 (м, 20H, Ar , Ar_B), 7.11 (д, $J=9.2$ Гц, 4H, Ar_A), 4.15–4.22 (м, 16H, Ar_A-CH_2O- и $-OCH_2-Ar$), 2.05 (п, $J=5.6$ Гц, 8H, $-CH_2CH_2CH_2-$), 1.26 (с, 36H, $t-Bu$).

Соединение 8: продукт оранжевого цвета. Выход 95 %. $T_{пл.}=181-182$ °С. Найдено (%): C 66.92, H 5.42, N 6.29. Вычислено для $C_{100}H_{96}N_8O_{16}S_4$ (%): C 66.95, H 5.39, N 6.25. MALDI-TOF m/z : 1794.43 $[(M)^+]$. ЯМР 1H ($CDCl_3$, 298 K) δ_H м.д.: 8.01 (д, $J=9.1$ Гц, 4H, Ar_A), 7.79–7.80 (м, 12H, Ar_A , Ar_B), 7.52–7.56 (м, 20H, Ar , Ar_B), 7.12 (дд, $J_1=9.1$ Гц, $J_2=2.8$ Гц, 4H, Ar_A), 4.45 (т, $J=5.7$ Гц, 8H, Ar_A-OCH_2-), 4.02 (т, $J=5.7$ Гц, 8H, $Ar-OCH_2-$), 1.20 (с, 36H, $t-Bu$).

Обсуждение результатов

Тиалаликсарены **5-8**, содержащие фотопереключаемые группы и карбоксильные центры связывания, были

получены с высокими выходами в результате последовательной синтетической модификации сложных эфиров *орто*-/м*ета*-гидроксibenзойных кислот в соответствии со Схемой 1. Реакцией азосочетания были получены фенолы **1** и **2**, взаимодействие которых с соответствующими дибромалканами привело к фотопереключаемым прекурсорам **3** и **4**. Эти прекурсоры были использованы для функционализации нижнего обода *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в условиях, приводящих к образованию макроцикла в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*.

Структура полученных соединений была установлена методами 1D и 2D ЯМР 1H спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. В 1H ЯМР спектре макроциклов **5-8** наблюдается только один набор сигналов протонов: *трет*-бутильных групп, метиленовых и ароматических фрагментов, что свидетельствует о нахождении макроцикла в одной из двух высокосимметричных конформаций: *конус* или *1,3-альтернат*. Стереоизомерная форма *1,3-альтернат* для всех полученных макроциклических соединений следует из экспериментов по измерению ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY). Наличие кросс-пиков между протонами метиленовых групп заместителей на нижнем ободе макроцикла как с протонами *трет*-бутильных групп, так и ароматическими протонами самого тиалаликсаренового цикла, позволяет однозначно сделать вывод об образовании в ходе реакции с дибромалканами стереоизомера *1,3-альтернат*.

Для подтверждения фотоизомеризации азобензольной группы в синтезированных макроциклах **7** и **8** их растворы в ДМФА с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ М подверглись УФ-облучению с длиной волны 254 нм (8 Вт) в течение 30 минут в изолированном от других источников света боксе. Сопоставление УФ-спектров растворов до облучения и после облучения в обоих случаях показало значительное уменьшение интенсивности волны поглощения азобензольной группы в *транс*-конфигурации ($\lambda_{max}=353$ нм и 345 нм для соединений **3** и **4**, соответственно), и увеличение полосы поглощения ($\lambda_{max}=445$ нм и 440 нм для соединений **7** и **8**, соответственно), принадлежащей *цис*-конфигурации (Рисунок 1), что полностью согласуется с литературными данными.^[16,17] Кроме этого,

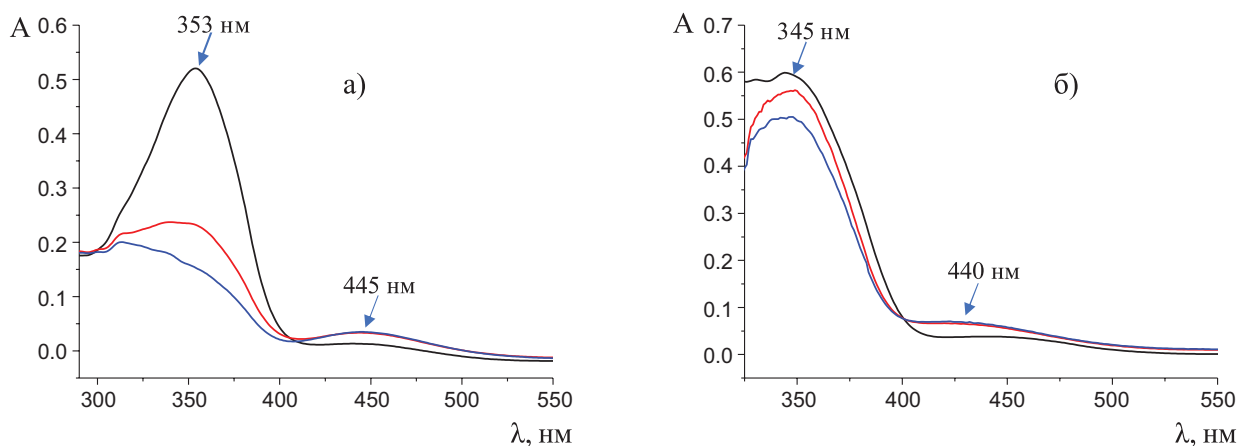


Рисунок 1. Изменения в УФ-спектре растворов в ДМФА соединений **3** (а) и **4** (б) до (чёрная линия), после УФ-облучения в течение 30 минут (синяя линия) и спустя 10 минут после окончания УФ-облучения при 254 нм, 8 Вт (красная линия).

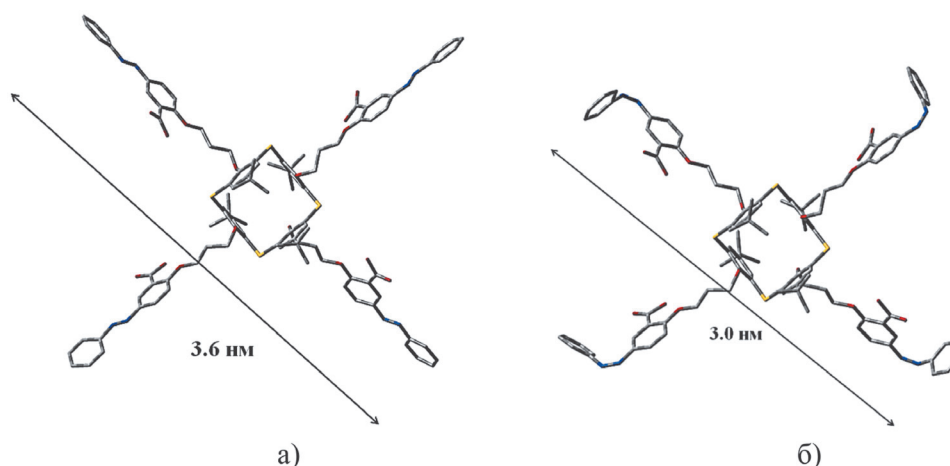


Рисунок 2. Оптимизированные методом РМ6 структуры макроцикла **7**: с *транс*- (а) и *цис*- (б) азобензольными фрагментами.

было отмечено, что система возвращается в исходное более термодинамически стабильное *транс*-состояние на 21 % и 59 %, соответственно, спустя 10 минут после окончания УФ-облучения.

Способность соединений **7** и **8** образовывать наноагрегаты в растворе была изучена методом динамического светорассеивания (DLS) как в присутствии катионов Zn(II) и Tb(III), так и без них. Для этого были приготовлены растворы соединений **7** и **8** в ДМФА с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М.

Соединение **7** сразу после растворения образует в растворе устойчивые во времени наночастицы с диаметром около 3.5 нм (см. Таблицу 1). Для оценки размеров макроцикла **7** была проведена квантово-химическая оптимизация его геометрии полуэмпирическим методом РМ6 в пакете Gaussian 09 (Рисунок 2а). Молекула представляет собой достаточно симметричную структуру с максимальной длиной 3.6 нм, что соответствует диаметру образующейся в растворе наночастицы. Таким образом, наблюдаемые наночастицы, являются мономерными. Причем надо учитывать, что в объем находя-

щейся в растворе наночастицы необходимо включить, как минимум, четыре молекулы растворителя ДМФА, образующих водородную связь с карбоксильными группами лиганда, а также дополнительные молекулы растворителя (как минимум четыре), находящиеся в гидрофобной полости тиакаликсарена.

Образование мономеров наблюдается в растворе также и в присутствии нитратов Zn(II) и Tb(III) в различных соотношениях металл/лиганд (от 1:1 до 4:1). При этом размеры частиц несколько уменьшаются, что, по-видимому, связано со сближением заместителей нижнего обода за счет связывания между катионом и двумя близкорасположенными карбоксильными группами (Рисунок 3) на противоположных сторонах макроциклической матрицы.

Следствием такого взаимодействия будет разрыв водородных связей карбоксильных групп с молекулами растворителя, а также вытеснение молекул растворителя, включенных в полость макроцикла, что ведет к уменьшению гидродинамического размера наночастицы. Причем с увеличением избытка ионов металла

Таблица 1. Значения размеров наноагрегатов, образующихся в растворе соединений **7** и **8** ($C=5 \cdot 10^{-3}$ М, ДМФА, $T=25$ °С) по данным метода DLS.

	d, нм /PDI (в момент приготовления растворов)	d, нм /PDI (спустя 2 недели)	d, нм /PDI (после УФ-облучения)
7	3.8±0.7/0.21	3.5±0.4/0.23	2.2±0.3/0.29
7 /Zn ²⁺ =1/1	2.1±0.3/0.23	1.9±0.2/0.23	2.0±0.3/0.33
7 /Zn ²⁺ =1/4	2.0±0.3/0.53	3.8±0.4/0.13	1.8±0.3/0.56
7 /Tb ³⁺ =1/1	2.0±0.3/0.48	2.2±0.3/0.31	3.9±0.5/0.30
7 /Tb ³⁺ =1/4	2.5±0.3/0.44	1.9±0.3/0.59	66±3/0.30
8	*	*	1992±244/0.41
8 /Zn ²⁺ =1/1	*	*	398±98/0.12
8 /Zn ²⁺ =1/4	*	*	753±39/0.13
8 /Tb ³⁺ =1/1	*	*	306±38/0.25
8 /Tb ³⁺ =1/4	*	*	994±122/0.22

* В растворе не фиксируется образование устойчивых наночастиц.

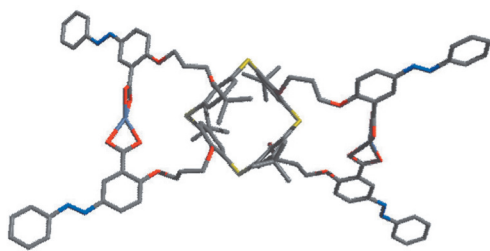


Рисунок 3. Оптимизированная методом РМ6 структура комплекса макроцикла **7** с ионом Zn^{2+} состава металл/лиганд 2:1.

в растворе размеры частиц практически не меняются, что свидетельствует о внутримолекулярном типе комплексов. Такой вывод согласуется с установленной методом УФ-титрования стехиометрией металл:лиганд=2:1 для комплексов соединения **7** как с катионами цинка(II), так и с катионами тербия(III) (Рисунок 4). Известно, что такая стехиометрия характерна для внутримолекулярных комплексов хелатного типа калексаренов в конформации *1,3-альтернат*.^[20]

Следует отметить, что облучение в течение 30 мин растворов макроцикла **7** при длине волны 254 нм (8 Вт) привело к небольшому уменьшению размера наночастиц до 2-2.5 нм. Очевидно, в *цис*-форме соединение **7** становится более компактным, что было подтверждено квантово-химическим моделированием (Рисунок 26). Крайние атомы удалены друг от друга на 3 нм. Таким образом, фотоизомеризация не приводит к изменению степени агрегации – частицы остаются мономерными.

Подобная картина наблюдается и для комплексов с катионами $Zn(II)$. Это ожидаемо для внутримолекулярных комплексов (Рисунок 3), так как ион находится внутри молекулы и не способен координироваться со второй молекулой макроцикла. Избыток металла также не влияет на агрегацию. Хорошо известно, что ионы цинка эффективно координируются с мостиковыми атомами серы макроцикла.^[21] Однако такое взаимодействие не может вызывать дальнейшую агрегацию,

поскольку мостиковые атомы серы находятся глубоко внутри молекулы.

Ситуация меняется для более жесткого (по Пирсону) иона $Tb(III)$, имеющего дополнительные возможности для координации по сравнению с $Zn(II)$. Как видно из данных Таблицы 1, при недостатке ионов тербия размер наночастиц не меняется существенно, но при их избытке (4:1) начинается процесс агрегации и увеличение на порядок размера наночастиц. Очевидно, катион тербия начинает координироваться с периферийными *цис*-азогруппами, что приводит к резкому усилению агрегации. Таким образом, можно сделать вывод, что соединение **7** не способно образовывать наноагрегаты как в свободном состоянии, так и в виде комплексов с исследованными ионами металлов. Агрегация начинается только в присутствии избытка катионов, способных к взаимодействию с периферийными *цис*- $N=N$ связями.

Это заключение согласуется с влиянием $Tb(III)$ на скорость возвращения *цис*-агрегатов в исходное *транс*-состояние. При комнатной температуре в отсутствие освещения через 2 недели после УФ-облучения, система возвратилась в исходное *транс*-состояние на 88 % при соотношении металл:лиганд=1:1, в то время как в случае раствора с соотношением металл/лиганд=4:1 – только на 32 %. Таким образом, при увеличении концентрации металла наблюдается замедление скорости возвращения фотопереключаемой системы в исходное состояние, благодаря стабилизации *цис*-наноагрегатов за счет координации $Tb(III)$ с *цис*-азогруппами.

Картина существенным образом меняется в случае макроцикла **8**. Метод DLS показывает, что ни в растворе макроцикла, ни в присутствии катионов металла, образования сколько-нибудь устойчивых наночастиц в растворе не фиксируется. Наблюдается лишь образование неустойчивых во времени частиц с флуктуирующим размером (Рисунок 5). По-видимому, как и в случае соединения **7**, карбоксильные группы существенно экранированы *транс*-азофенильными фрагментами, чтобы образовывать межмолекулярные водородные связи.

Вторым существенным отличием является изменение состава образующихся в растворе комплек-

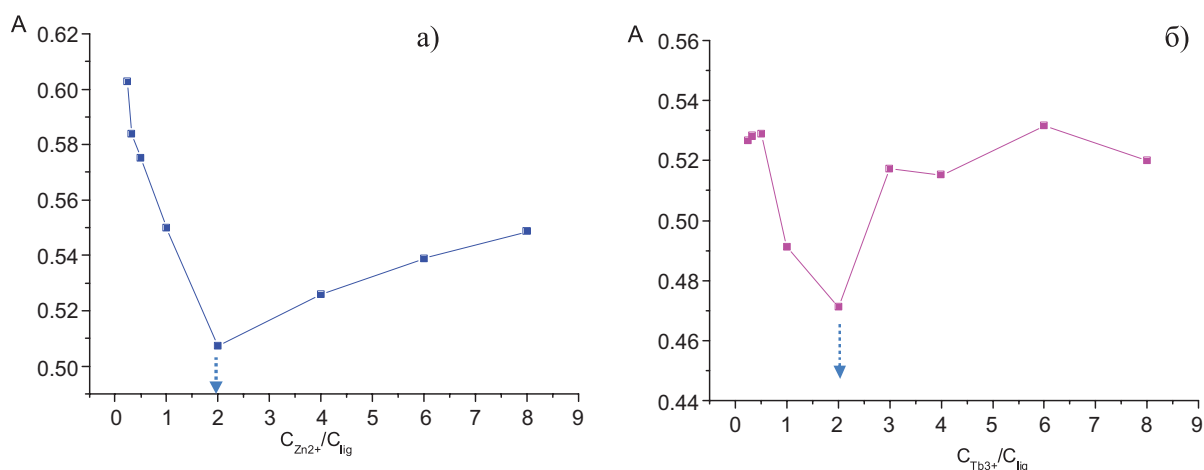


Рисунок 4. Кривые УФ-титрования соединения **7** катионами Zn^{2+} (а) и Tb^{3+} (б).

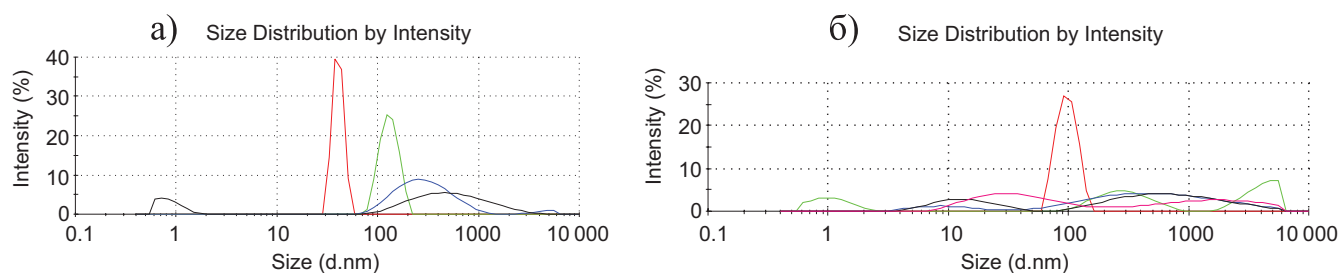


Рисунок 5. Данные параллельных измерений растворов 8/ Tb^{3+} =1:1 (а); 8/ Zn^{2+} =1:1 (б).

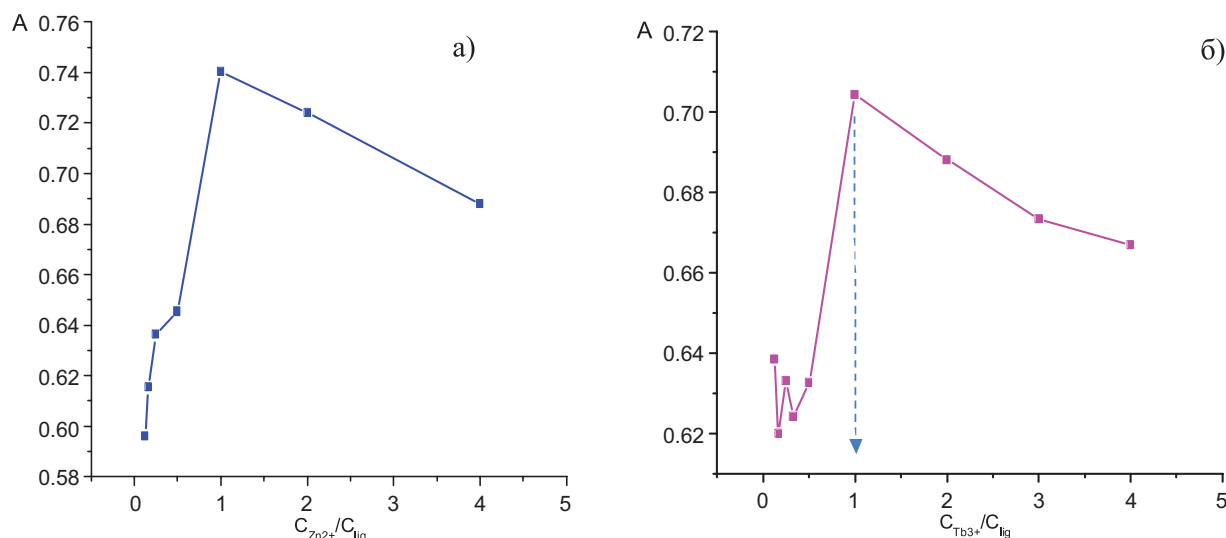


Рисунок 6. Кривые УФ-титрования соединения 8 катионами Zn^{2+} (а) и Tb^{3+} (б).

сов. Методом УФ-титрования для соединения 8, была определена стехиометрия комплексов с нитратом $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Tb}(\text{III})$. В отличие от макроцикла 7 было установлено, что как с катионами цинка(II), так и с катионами тербия(III), соединение 8 образует комплексы состава 1:1 (Рисунок 6). Учитывая способность производных тиакаликс[4]арена в стереоизомерной форме *1,3-альтернат* образовывать протяжённые структуры в кристаллической фазе при взаимодействии с катионами металлов,^[13] полученные данные по стехиометрии комплексов могут соответствовать как дискретным комплексам, так и линейным, двухмерным и трёхмерным металл-органическим сеткам.^[13]

Вышеотмеченные различия приводят к драматическим изменениям процессов агрегации макроцикла 8 как в отсутствие, так и в присутствии в растворе ионов металлов. УФ облучение раствора макроцикла 8 приводило к резкому увеличению размера образующихся в растворе наноагрегатов до 1992 нм. Это свидетельствует о том, что при изомеризации *транс*-азобензольного фрагмента в *цис*, карбоксильные группы становятся существенно более доступными для межмолекулярного водородного связывания карбоксильных групп другой молекулы каликсарена. Это приводит к образованию в растворе наночастиц даже в отсутствие катионов металлов. В присутствии катионов металлов цинка и тербия также

образуются большие наночастицы, хотя их размер снижается по сравнению со свободным лигандом. Это вполне объяснимо, поскольку катионы металлов выступают в качестве «сшивающих» элементов.

Выводы

В данной работе были синтезированы два новых фотопереключаемых тиакаликс[4]арена 7 и 8, обладающих рецепторными свойствами за счет четырех карбоксильных групп и содержащих азобензольные группы в боковой цепи заместителей нижнего обода. Образование наноразмерных агрегатов на основе синтезированных макроциклов и их комплексов с катионами $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Tb}(\text{III})$ существенно зависит от доступности карбоксильных групп для межмолекулярных взаимодействий и способности ионов металлов координировать периферийные *цис*-азогруппы.

Благодарности. Работа поддержана Российским научным фондом (проект №15-13-30006) и частично финансировалась за счет субсидий, выделенных Казанскому федеральному университету по государственной поддержке в сфере научной деятельности (4.1493.2017/4.6 и 4.5151.2017/6.7).

References

Список литературы

1. Balzani V., Credi A., Venturi M. *Molecular Devices and Machines – Concepts and Perspectives for the Nanoworld*. Weinheim: Wiley-VCH, **2008**. 546 p.
2. *Molecular Switches* (Feringa B.L., Browne W.R., Eds.). Weinheim: Wiley-VCH, **2011**. 824 p.
3. Antipin I.S., Kazymova M.A., Kuznetsov M.A. *et al. Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1275–1437.
4. Balzani V., Credi A., Venturi M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1542–1550.
5. Qu D.-H., Wang Q.-Ch., Zhang Q.-W., Ma X., Tian H. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7543–7588.
6. *Calixarenes and Beyond* (Neri P., Sessler J.L., Wang M.-X., Eds.). Netherlands: Springer, **2016**. 1062 p.
7. Solovieva S.E., Burirov V.A., Antipin I.S. *Macroheterocycles* **2017**, *10*, 134–146.
8. Konovalov A.I., Antipin I.S. *Mendeleev Commun.* **2008**, *18*, 229–237.
9. Kumar R., Lee Y.O., Bhalla V., Kumar M., Kim J.S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4824–4870.
10. Burirov V.A., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Solovieva S.E., Antipin I.S., König B. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 101177–101185.
11. Jie K., Zhou Y., Yao Y., Huang F. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3568–3587.
12. Burirov V.A., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Nugmanov R.I., Solovieva S.E., Antipin I.S. *Colloids Surf., A* **2017**, *515*, 41–49.
13. Ovsyannikov A., Solovieva S., Antipin I., Ferlay S. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 151–186.
14. Zhang H., Zou R., Zhao Y. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *292*, 74–90.
15. Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E., Antipin I.S., Konovalov A.I., Kyritsakas N., Hosseini M.W. *Macroheterocycles* **2017**, *10*, 147–153.
16. Yushkova E.A., Zaikov E.N., Stoikov I.I., Antipin I.S. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2009**, *58*, 101–107.
17. Shao L., Hua B., Yang J., Yu G. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6573–6576.
18. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals*. New York: Elsevier, **2009**. 760 p.
19. Iki N., Kabuto C., Fukushima T., Kumagai H., Takeya H., Miyanari S., Miyashi T., Miyano S. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1437–1443.
20. Mokhtari B., Pourabdollah K., Dalaliy N. *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 743–794.
21. Bilyk A., Dunlop J.W., Fuller R.O., Hall A.K., Harrowfield J.M., Hosseini M.W., Koutsantonis G.A., Murray I.W., Skelton B.W., Stamps R.L., White A.H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2106–2126.

Received 04.12.2017

Accepted 14.12.2017