

УДК 546.97:547.565:542.06

Е. В. Гусева, А. В. Потапова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $Rh_2(OOCCH_3)_4$ С РАЗЛИЧНЫМИ P-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАМИ*Ключевые слова:* $Rh_2(OOCCH_3)_4$, P-модифицированные каликрезорцины, квазифосфониевые соли.*Синтезированы новые комплексы $Rh_2(OOCCH_3)_4$ с P-модифицированными лигандами, для которых по данным физико-химических методов анализов установлены состав и структура.**Keywords:* $Rh_2(OOCCH_3)_4$, P-modified calixrezorcines, quasi-phosphonium salts.*There are novel complexes of $Rh_2(OOCCH_3)_4$ with P-modified ligands, its composition and structure established according to data of physic-chemical methods.***Введение**

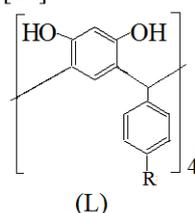
К настоящему времени известны биядерные карбоксилатные комплексы Rh(II), в которых в качестве аксиальных лигандов по отношению к связи Rh–Rh выступают различные фосфорорганические молекулы [1-7]. Эти соединения привлекают внимание в связи с их способностью катализировать процессы гидрирования, окисления, гидроформилирования, гидроксисилилирования, фотокаталитические реакции, химические превращения с участием карбенов. Важной особенностью химии биядерных карбоксилатных комплексов Rh(II) является их способность выступать в роли дифункциональной кислоты Льюиса, образуя молекулы $Rh_2(O_2CH_3)_4(L)_2$. Поэтому димеры Rh(II) могут использоваться как строительные блоки в супрамолекулярных структурах [8, 9]. Потенциальный интерес в качестве макроциклических лигандов в таких структурах могут иметь функционально замещенные каликс[4]резорцины, сочетающие свойства комплексообразователей и молекулярных рецепторов [10-12]. В связи с этим нами были исследованы реакции комплексообразования $Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ с каликс[4]резорцинами L1, L2 и L3, содержащими в качестве координационных центров различные фосфорсодержащие фрагменты. Однако процессы синтеза подобных макроциклических соединений протекают неоднозначно и зависят от ряда факторов: сольватирующей способности растворителя, мольного соотношения исходных веществ и природы лигандов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР¹H и ЯМР³¹P регистрировали на приборе «Bruker MSL-400» (400,13 МГц и 166,93 МГц соответственно), относительно сигналов остаточных протонов растворителя (¹H) и внешнего стандарта (³¹P) – 85%-ной H₃PO₄. Спектры ИК 600-200 см⁻¹ - Фурье-спектрометр UFS 113-V; 4000-450 см⁻¹ - Фурье-спектрометр Vector 22 «Bruker». Спектры КР 400–100 см⁻¹ - спектрометр «FT-Raman RAMI» «Bruker». Электронные спектры поглощения (ЭСП) в УФ- и видимой области – спектрофотометр «СФ-2000»; спектры ЭПР - спектрометр SE/X-2544 (Radiopan). Измерение ионной

проводимости - кондуктометр LM-301 (стандартная ячейка LM-3000, DMSO). Химический анализ на C, H, N, Rh, P - автоматический CHN-анализатор «Carlo Erba», спектрометр СУР-02 РЕНОМ Ф1, фотокалориметр ФЭК-56М-У4-2. Содержание Cl – микроаналитический метод. Индивидуальность и термическая устойчивость оценена совмещенным методом ТГ/ДСК на термоанализаторе SDT Q600 (25-300°C, скорость нагрева 10°C в аргоне) и методом порошковой дифрактографии на дифрактометре «Goniometer Ultima IV» (X-Ray 40kV/40mA, DivSlit 1/2 deg., DivH.L.Slit 5mm, SctSlit 1/2 deg., RecSlit 0.3mm, K-beta filter).

$Rh_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ (соединение 1) получали согласно [13], идентифицировали по данным рентгенофлуоресцентного и элементного анализом, ИК и КР спектроскопии. Растворители очищали по стандартным методикам [14]. L-PPh₂ (L1), L-P⁺Ph₃Br⁻ (L2), L-P⁺Ph₂NEt₂Br⁻ (L3) получены согласно [15]:



- L1: R=PPh₂
L2: R=P⁺Ph₃Br⁻
L3: R=P⁺Ph₂NEt₂Br⁻

Общая методика комплексообразования 1 с L1, L2, L3. В атмосфере аргона к раствору 0.053 ммоль лиганда в ацетоне при перемешивании прикапывали раствор 0,106 ммоль соединения 1. Реакционная смесь перемешивалась ~7 часов при 56°C. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок отфильтровывали, отмывали от примесей этанолом 3x5 мл. Сушили в вакууме 40 °C (0,06 T_{топ}) над Al₂O₃ до постоянной массы. Расчет исходных веществ для синтеза, выход конечных продуктов приведен для L1(L2, L3): 1 = 1: 2.

Октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]-пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II) или соединение 2 желто-коричневого цвета: выход 0.113 г (~52 %); T_{пл(разл.)} =

245°C; растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): C 55,70; H 4,70; P 5,30; Rh 17,40. C₁₀₈H₁₂₄O₂₄P₄Rh₄; вычислено (%): C 55,90; H 4,50; P 5,30; Rh 17,50.

Октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}])октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II) или соединение 3 красно-малинового цвета: выход 0,128 г (~50,20 %); T_{пл}=189°C (T_{разл}=270°C); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): C 55,80; H 4,50; P 5,34; Rh 17,70. C₁₀₈H₁₂₄O₂₄P₄Rh₄; вычислено (%): C 55,86; H 4,48; P 5,34; Rh 17,76.

Октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(фенил(диэтиламино)-фосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}])октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II) или соединение 4 темно-красного цвета: выход 0,116 г (~49,60 %); T_{пл}=225°C (T_{разл}=245°C); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): C 50,50; H 5,63; N 2,54; P 5,63; Rh 18,70. C₉₂H₁₂₄N₄O₂₄P₄Rh₄; вычислено (%): C 50,10; H 5,63; N 2,54; P 5,63; Rh 18,70.

Кондуктометрические измерения электропроводности растворов комплексов 2, 3, 4 в DMSO соответственно имеют 153, 151, 152 μS (абсолютный DMSO 152 μS), что указывает на неионный характер соединений. Исследования методом ЭПР не фиксирует парамагнитных продуктов в соединениях 2, 3, 4, что свидетельствует о диамагнитном характере.

Результаты и обсуждение

Каликсрезорцины L2 и L3 являются устойчивыми квазифосфониевыми солями, в состав которых соответственно входят трифенилфосфинобромид и диэтиламинофосфинобромид. При сольватации L2 и L3 в полярных растворителях (к ним относится ацетон) неподеленная электронная пара атома фосфора π-дотивно взаимодействует с атомом брома, переводя его в состояние Br⁻, в свою очередь на атоме фосфора остается положительный заряд вследствие дефицита электронов. Таким образом, образуется сольватированная ионная пара P⁺ ... Br⁻. Также за счет воздействия наведенных диполей молекул ацетона изменяются длины связей P–Br и их мгновенных диполей. Далее происходит гетеролитический разрыв одной из связей P–Br; при этом электронная пара остается на атоме фосфора, а фенильный радикал соединяется с бромид-ионом. В ходе данного процесса функциональные группы лигандов превратятся в более стабильные дифенилфосфиновую и аминофосфиновую с отщеплением фенилборимида от L2 и L3. Ранее протекание подобной реакции наблюдалось в процессе получения тиениламинофосфониевых солей [16], а также при систематическом исследовании реакции термического dealкилирования алкиламинофосфоний галогенидов [17, 18]. Как известно [1, 2, 6], взаимодействие дифункциональной кислоты Льюиса 1 с различными фосфорсодержащими лигандами проходит по механизму нуклеофильного замещения S_N1.

Влияние растворителя на процессы комплексообразования. Успешное осуществление синтеза и выделение комплекса в твердом виде зависит от выбора растворителя. Растворитель должен обладать достаточно высокой диэлектрической проницаемостью для диссоциации соли на ионы и как можно слабее сольватировать катион и анион, чтобы не создавать конкуренцию каликсрезорцину в процессе комплексообразования [19].

Комплексообразование каликс[4]резорцина L1 с 1. Взаимодействием L1 и 1 в ацетоне выделен устойчивый на воздухе продукт 2. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализа выделенных комплексных соединений показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения диородия(II), в которых соотношение L1: Rh = 1:4. Комплекс 2 диамагнитен и его раствор неэлектропроводен, что указывает на сохранение при синтезе связи (Rh–Rh). Также на сохранение биядерной шестикоординированной структуры в продукте 2 (раствор в DMSO) указывает поглощение, наблюдаемое в видимой области ЭСП с λ_{max} ~ 550, 530 нм [π*(Rh)---σ*(Rh)] и с λ_{max} ~ 465, 440 нм [π*(Rh)---δ*(Rh)]. В области 340-400 нм наблюдаются две полосы с λ_{max} ~ 380, 390 нм, связанные с переносом заряда металл-лиганд. На присутствие каликсрезорцинового остова в 2 указывает сложная уширенная полоса в области 200-290 нм, связанная с внутрелигандными переходами (π→π* и n→π*) с λ_{max} ~ 284 нм. L1 содержит полосы поглощения с λ_{max} ~ 220, 233, 237, 241, 284, 288, 300, 310 нм, связанные с переходами n→π* с участием свободной пары электронов фосфора и переходами π→π* с участием хромофорных групп [20-25]. В спектре ЯМР¹H соединения 2 наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец. Данный факт указывает, что L1 в составе 2 соответствует конфигурации ctt-изомера и находится в конформации «кресло»: (DMSO-d₆) δ 5,81с (4H; CH); δ 5,77–5,78 2с (2H; o-C₆H₂); δ 5,83–5,92 2с (2H; m-C₆H₂); δ 6,21–6,39 м (2H o-C₆H₂; 2H; m-C₆H₂) [21, 24, 25]. Отсутствие сигналов L1 в спектрах ЯМР³¹P продукта 2 указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одного узкого пика в области 25,00 м.д. (сигнал L1 – -7,00 м.д.) говорит о симметричном строении продукта координации. Константы спин-спиновой взаимодействия или КССВ (¹J_{Rh-P} = 213 Гц) подтверждает, что степень окисления родия равна +2 [21-22, 24-27]. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L1 и 2 [23-26, 28-33]. В области 3000-4000 см⁻¹ наблюдаются широкая полоса с основным поглощением ~ 3357 см⁻¹, указывающая на сохранение в неизменной форме в структуре 2 гидроксогрупп резорцинольных фрагментов L1 (табл. 1). Увеличение колебательной структуры высокочастотного крыла свидетельствует о наличии большого числа водородных связей. Частоты ν(C–C)_{Rh} с основным поглощением ~ 1598, 1520 см⁻¹ наблюдаются в виде двух ассиметричных

комплексных полос в области 1620-1490 cm^{-1} в отличие от спектра L1, где основное поглощение $\sim 1600, 1518 \text{ cm}^{-1}$. Валентные и деформационные колебания мостиковых ацетатных групп, проявляющиеся в области 1300-1600 cm^{-1} , могут накладываться на скелетные колебания ароматических связей $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$. Следует отметить, что все полосы в этой области имеют ассиметричные размытые контуры с незначительным расщеплением, что свидетельствует о наложении колебаний $\nu_{\text{AS}}(\text{CCO}), \nu_{\text{S}}(\text{CCO})$ мостиковых ацетатных групп на $\nu(\text{CC})_{\text{AR}}$, поскольку эти колебания в ИК спектрах проявляются в виде интен-

сивного острого синглета. Полосы поглощения $\nu_{\text{AS}}(\text{COO}), \nu_{\text{S}}(\text{COO}), \delta(\text{OCO})$ комплекса 2 наблюдаются соответственно $\sim 1575, 1401, 695 \text{ cm}^{-1}$. В области 1200-1100, 870-820 cm^{-1} наблюдается значительное перераспределение интенсивностей и небольшое понижение значений частот. Конформационно-зависимые колебания каликрезорциновой матрицы, соответствующие изомеру в конформации «кресло» для 2 наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1160, 1154 \text{ cm}^{-1}$ и дублета $\sim 846, 837 \text{ cm}^{-1}$.

Таблица 1 – Отнесение основных колебательных частот в ИК спектрах L1, 2, L2, 3, L3, 4

отнесение	L1	2	L2	3	L3	4
$\nu(\text{O}-\text{H})$.	3198.	3357.	3200.	3400, 3175.	3170.	3300.
$\nu(\text{CH})_{\text{Ph}}$.	3054.	3058.	3075.		3075.	3070.
$\nu(\text{CH})_{\text{от CH}}$.	2854.	2726.	2800.	2854.	2831.	2854.
$\nu(\text{C}=\text{O})$.	1699.	1700.	.		1700.	1683.
$\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}+$ $\nu_{\text{AS}}(\text{COO})$.	1600,1518.	1598,1520. 1575	1589.	1588, 1510 1550.	1615,1600	1591, 1502
$\delta(\text{CH})_{\text{CH}}+$ $\nu_{\text{AS}}(\text{COO})+\delta(\text{HCO})$	1305. 1403	1307. 1401, 695.	1300. 1410.	1305. 1400,700.	1299. 1403.	1293. 1400.
$\nu(\text{P}-\text{Ph})$	1438.	1438.	1463,	1462.	1463.	1462.
$\{\delta[\text{P}(\text{Ph})]+$ $\delta(\text{Ph}),\nu(\text{CC}),$ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}},\nu(\text{CO}_{\text{Ph}}),$ $\nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}\}$.	1119, 1157, 1160.	1120, 1154,1160.	1119, 1158,1163.	1109, 1154,1160.	1120, 1156,1165.	1130, 1158.
$\nu(\text{P}-\text{N}-\text{C})$.					1020.	1206, 1011
$\nu(\text{NCC})$					940.	945.
$\{\delta[\text{P}(\text{Ph})]+\delta(\text{Ph}),$ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}},\nu(\text{CC}),$ $\nu(\text{CO}_{\text{Ph}}),\nu(\text{CCC})_{\text{Ph}},$ $\nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$.	1091,1007, 998,974,926.	1094,1019, 998,977,932.	1091,1007, 998,980,933	1085, 1050, 1011,956, 900.	1100,1070, 1065,940.	1073,1050, 1011,945.
$\{\delta(\text{Ph}),\nu(\text{COC}),$ $\nu(\text{CC})\}$.	846,837.	846,837	843, 837.	847, 830.	860,845	846, 827.
$\nu(\text{P}-\text{C}_{\text{Ph}})$.	803.	793.	801.	800.	802.	790.
$\delta(\text{Ph})$.	790,745, 695,617.	721,695.	721.	780,722,700	755,725, 694.	750,725, 697
$\delta(\text{PC}_{\text{Ph}}),$ $\{\delta(\text{CCC})_{\text{Ph}}+$ $\delta(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$.	540, 557,509	540, 448.	539, 496.	550,530,490.	550	556, 500,490
$\{\delta(\text{PPh}_2)+$ $(\text{macrocyclic}$ $\text{vibrations})\}$.	473,429, 419,332, 321,247, 184, 120	475,432, 317, 302, 201,128, 120	473,428, 419,322, 251,178, 105.	461,430, 412, 203.	473,421, 326,249, 178,115.	460,430, 416,255, 181,121
$\nu_{\text{S}}(\text{Rh}-\text{O})$.		378		387,379		383.
$\nu_{\text{AS}}(\text{Rh}-\text{O})$.		336		352,342,329		342.
$\nu(\text{Rh}-\text{P})$.		233,220.		228,216		228.

В спектре 2 $\nu(\text{P}-\text{Ph})$ проявляется в виде небольшого синглета $\sim 1307 \text{ cm}^{-1}$. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[\text{Ph}(\text{P})] \sim 1120, 1094, 1019 \text{ cm}^{-1}$, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликрезорциновой структуры по сравнению с L1 - $\delta[\text{Ph}(\text{P})] \sim 1119, 1091, 1007 \text{ cm}^{-1}$. В длинноволновой области спектра наблюдаются основные аналитические полосы групп $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$: $\nu_{\text{AS}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 336 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{S}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 378 \text{ cm}^{-1}$. Также в этой области проявляются $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 230, 217 \text{ cm}^{-1}$,

подтверждающие факт комплексообразования. На образование связей $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$ указывает перераспределение интенсивности и максимумов поглощения сложной полосы $\delta(\text{PC}_{\text{Ph}}), \delta(\text{CCC})_{\text{Ph}}+\delta(\text{CCO})_{\text{Ph}}$, наблюдаемых в L1 $\sim 540, 557, 509 \text{ cm}^{-1}$ соответственно. Для 2 эти колебания проявляются в виде ассиметричной комплексной полосы с основным поглощением $\sim 545, 539 \text{ cm}^{-1}$. Два разных значения указывают на различные длины связей. В спектре комбинационного рассеяния для области 400-100 cm^{-1}

¹ наблюдаются линии связи родий-родий (316, 349 см⁻¹), которые согласуются с расчетами по данным распределения потенциальной энергии по нормальным колебаниям для одинарной связи Rh-Rh [34]. Анализ и расчет термических зависимостей комплекса 2 указывает (табл. 2), что группы Rh₂(CH₃COO)₄, входящие в состав супрамолекулярного комплекса, связаны с L1 внутримолекулярно [35]. Потеря массы до 245 °С незначительна и связана с разрывом межмолекулярных водородных связей, объединяющих молекулы комплексов в супрамолекулярные структуры. Комплекс плавится при 245 °С с разложением.

Таблица 2 - Фазовые переходы соединений 2, 3, 4

Соединение 2			
интервал, °С	Пики ДТГ, °С	Потеря массы, %	
		Найд.	Вычис.
0÷230		1,1	1,0
230÷302	245 (экзо)	8,62	8,90
		Σ9,72	Σ9,90
Соединение 3			
0÷302	189,00 (экзо)	5,55	5,56
		Σ5,55	Σ5,56
Соединение 4			
0÷86	85,34 (экзо)		
86÷194		5,93	5,95
194÷230		4,44	4,40
230÷302		6,29	6,30
		Σ16,66	Σ16,65

Метод порошковой дифрактографии [36] подтверждает индивидуальность соединения 2; сравнение дифрактограмм L1 и 2 показывает наличие интерферентных пиков различного характера, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса (рис. 1). Спектр 2 имеет ярко выраженные пики в области $2\theta \div 20$ град., соответствующие связям Rh-P и каликсрезорциновой матрицы.

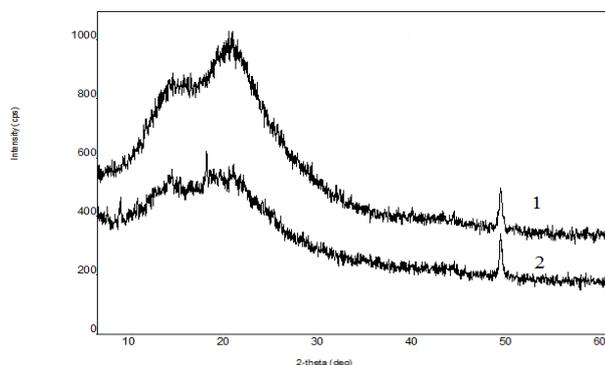
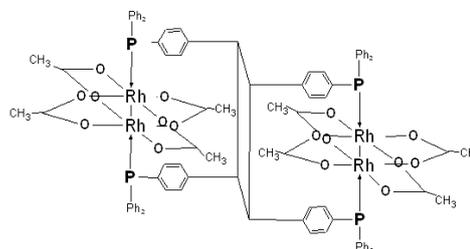


Рис. 1 – Дифрактограммы L1 - (1) и 2 - (2)

В [15] для L1 методом Хартри-Фока (*Gaussian 03 bnf/LanL2DZ*) рассчитано расстояние между донорными атомами фосфора, составляющее 10-12 Å. Согласно литературным данным [1] межъядерное расстояние Rh-Rh в Rh₂(CH₃COO)₄•2PPh₃ - 2,42÷2,52 Å. Длина связи с аксиальными лигандом Rh-P тоже достаточно большая 2,5Å. Поэтому совокупность

полученных данных позволяет предположить супрамолекулярную разветвленную структуру, связанную межмолекулярно водородными связями. Структурная единица состоит из двух молекул Rh₂(CH₃COO)₄ и одной молекулы L1, где два фосфиновых центра в верхней или нижней части молекулы L1 координируются в аксиальном положении к связи Rh-Rh биядерного комплекса:



Комплексообразование каликс[4]резорцина L2 с 1.

При взаимодействии L2 и 1 в ацетоне выделен устойчивый на воздухе продукт 3. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализов выделенных комплексных соединений показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения диридия(II), в которых соотношение L2: Rh = 1:4. Комплекс 3 диамагнитен и его раствор неэлектропроводен, что указывает на сохранение при синтезе связи (Rh-Rh). В ЭСП L2 содержит полосы бензольного поглощения с $\lambda_{\max} \sim 204, 216, 222, 226$ нм, связанные с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп, и полосы, указывающие на присутствие тетрамерной структуры с $\lambda_{\max} \sim 274, 290$ нм. В ЭСП 3 на сохранение каликсрезорциновой матрицы указывает сложная уширенная полоса в области 200-290 нм, связанная с внутрелигандными переходами ($\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$) с $\lambda_{\max} \sim 285$ нм. На сохранение биядерной шестикоординированной структуры в продукте 3 (раствор в DMSO) указывает поглощение, наблюдаемое в видимой области ЭСП с $\lambda_{\max} \sim 550, 530$ нм [$\pi^*(\text{Rh}) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh})$] и с $\lambda_{\max} \sim 465, 440$ нм [$\pi^*(\text{Rh}) \rightarrow \delta^*(\text{Rh})$]. В области 340-400 нм наблюдаются две полосы с $\lambda_{\max} \sim 380, 390$ нм, связанные с переносом заряда металл-лиганд [20-25]. В спектре ЯМР¹H соединения 3 наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец. Данный факт указывает, что L2 в составе 3 соответствует конфигурации *cis*-изомера и находится в конформации «кресло»: (DMSO-d₆) 5,61 с (4H, CH); 5,45 с (4H, *o*-CH_{аром} C₆H₂); 6,23 с (4H, *m*-CH_{аром}, C₆H₂); 6,63 д (8H, *o*-CH_{аром}, C₆H₄ J=8.1); 7,08 д (8H, *m*-CH_{аром}, C₆H₄ J=8.1); 8,77 с (8H, OH) [21, 24, 25]. Отсутствие сигналов L1 в спектрах ЯМР³¹P продукта 3 указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одного узкого пика в области 24,00 м.д. (сигнал L2 - 22,00 м.д.) говорит о симметричном строении продукта координации. Константы спин-спинового взаимодействия или KCCB ($J_{\text{Rh-P}} = 235$ Гц) подтверждает, что степень окисления родия равна +2 [21-22, 24-27]. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при

сравнительном изучение ИК спектров L2 и 3. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучение ИК спектров L2 и 3 (табл. 1). В области 3000-4000 cm^{-1} наблюдаются широкая полоса с основным поглощением $\sim 3400, 3175 \text{ cm}^{-1}$, указывающая на сохранение в неизменной форме в структуре 3 гидроксогрупп резорцинольных фрагментов L2; увеличение колебательной структуры высокочастотного крыла данных полос указывает на наличие большого числа водородных связей. Частота $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$, наблюдаемая в L2 при 1589 cm^{-1} , в 3 расщепляется на два средней интенсивности синглета $\sim 1510, 1588 \text{ cm}^{-1}$. В интервалах 1200-1100, 870-820 cm^{-1} наблюдается значительное перераспределение интенсивностей и небольшое понижение значений частот. Конформационно-зависимые колебания каликсрезорциновой матрицы, соответствующие изомеру в конформации «кресло» для 3 наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1160, 1154 \text{ cm}^{-1}$ и дублета $\sim 847, 830 \text{ cm}^{-1}$. В спектре комплекса 3 $\nu(\text{P}-\text{Ph})$ проявляется в виде синглета $\sim 1305 \text{ cm}^{-1}$, смещенного по сравнению с L2 на 5 cm^{-1} в высокочастотную область спектра. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[\text{Ph}(\text{P})] \sim 1109, 1085, 1050, 1011 \text{ cm}^{-1}$, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликс-резорциновой структуры по сравнению с L2 - $\delta[\text{Ph}(\text{P})] \sim 1119, 1091, 1007, 998, 980, 933 \text{ cm}^{-1}$. Полосы поглощения $\nu_{\text{AS}}(\text{COO}), \nu_{\text{S}}(\text{COO})$ комплекса 3 наблюдаются соответственно $\sim 1550, 1400 \text{ cm}^{-1}$. В длинноволновой области спектра наблюдаются аналитические полосы групп $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$; $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 352, 342, 329 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 387, 379 \text{ cm}^{-1}$. Также в этой области проявляются $\nu(\text{Rh}-\text{P}) \sim 228, 216 \text{ cm}^{-1}$, подтверждающие факт комплексообразования. На образование связей $\text{P} \rightarrow \text{Rh}$ указывает перераспределение интенсивности и максимумов поглощения сложной полосы $\delta(\text{PC}_{\text{Ph}}), \delta(\text{CCC})_{\text{Ph}} + \delta(\text{CCO})_{\text{Ph}}$, наблюдаемой в L2 в виде дублета $\sim 539, 496 \text{ cm}^{-1}$ соответственно. Для 3 эти колебания проявляются при $550, 530, 490 \text{ cm}^{-1}$ [23-26, 28-33]. В спектре комбинационного рассеяния для области 400-100 cm^{-1} наблюдаются линии связи родий-родий ($318, 349 \text{ cm}^{-1}$), которые согласуются с расчетами по данным распределения потенциальной энергии по нормальным колебаниям для одинарной связи Rh-Rh[34].

Анализ и расчет термических зависимостей комплекса 3 также указывает на его сложный состав [35]. Кривая ТГ соединения 3 (табл. 2) не имеет характерных ступеней и протекает с постепенной потерей массы в интервале $0 \div 302^\circ\text{C}$. Убыли массы при повышении температуры до 189°C не происходит, что объясняется процессами размягчения, разрывом водородных связей и дегидратацией, ведущее к появлению и переходам новых фаз, связанных с изменением химического состава смеси. В температурном интервале $189 \div 302^\circ\text{C}$ происходит основная потеря массы, связанная с плавлением и разложением комплекса. Большой пик, предвещающий плавление, указывает на значительное количество водородных связей и на *сиитую* структуру комплекса. Поэтому температурой плавления 3 является температура окончания интервала разрыва водородных связей

(экзопик при $188,35^\circ\text{C}$). Конечными продуктами разложения будут термически устойчивые остатки, представляющие собой смесь нестехиометрических соединений родия.

В ИК спектрах остатков реакционных смесей обнаружены полосы, соответствующие $\nu(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{Br}) \sim 669 \text{ cm}^{-1}$. Мы полагаем, что при комплексообразовании происходит перегруппировка фосфорсодержащего центра. В системе «L2-1-ацетон» происходит разрушение квазифосфониевой соли $\text{L}-\text{P}^+\text{Ph}_3 \cdot \text{Br}^-$ с выделением бромистого фенила и нуклеофильное присоединение 1 к $\text{L}-\text{PPh}_2$.

Метод порошковой дифрактографии [36] показывает наличие интерферентных пиков различного характера в дифрактограммах L2 и 3, подтверждающее индивидуальность соединения 3 (рис. 2). Спектр 3 в отличие от спектра L2 в области $15 \div 25$ град. имеет два пика слабой интенсивности, один из которых явно относится к структуре каликсрезорцина, а второй – к связям родий-фосфор.

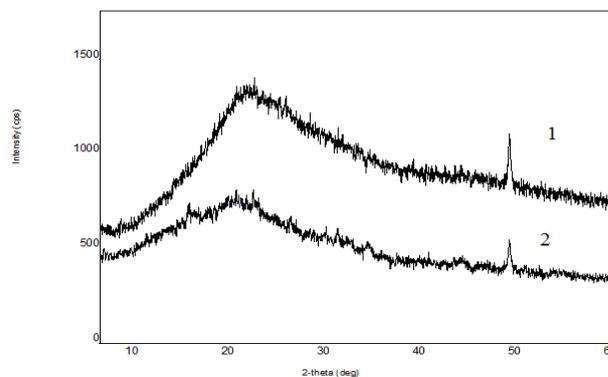
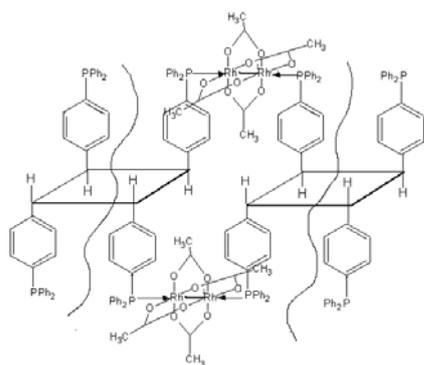


Рис. 2 – Дифрактограммы L2 - (1) и 3 - (2)

Сравнительное исследование дифрактограмм L1, L2 и 2, 3 указывает на различный способ координации фосфорсодержащих донорных центров с $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$. Спектры 2 и 3 имеют различные профили, сравнение которых позволяет сделать вывод о более высокой степени кристалличности продукта 2 - предположительна внутримолекулярная координация двух комплексов $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (одного по верхнему и одного по нижнему ободам молекулы L1). В свою очередь в 3 координация двух комплексов $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ происходит между двумя молекулами L2 по фосфорсодержащим центрам. Структура 3 представляется *сиитой* комплексами $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$, близка к *полимерной* и поэтому менее кристаллична. Совокупность полученных данных позволяет предположить супрамолекулярную разветвленную структуру, связанную межмолекулярно комплексами $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$, где два фосфиновых центра двух молекул L2 координируются в аксиальном положении к связи Rh-Rh биядерного комплекса:



Комплексообразования каликс[4]резорцина L3

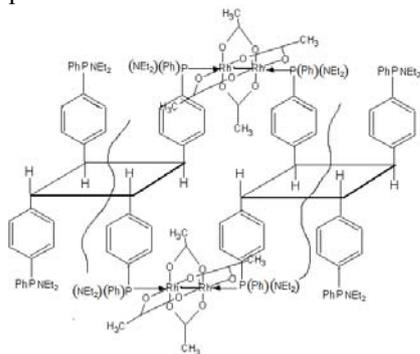
с 1. При взаимодействии L3 и 1 в ацетоне выделен устойчивый на воздухе продукт 4. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализа выделенных комплексных соединений показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения диродия(II), в которых соотношение L3: Rh = 1: 4. Комплекс 4 диамагнитен и его раствор неэлектропроводен, что указывает на сохранение при синтезе связи (Rh-Rh). В ЭСП L3 наблюдаются полосы бензольного поглощения с $\lambda_{max} \sim 220, 233, 237, 241$ нм, связанные с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп; полосы, указывающие на присутствие тетрамерной структуры с $\lambda_{max} \sim 276, 288$ нм; полосы поглощения с $\lambda_{max} \sim 300, 310$ нм, связанные с ($n \rightarrow \pi^*$)-переходами свободной пары электронов азота. В ЭСП 4 на сохранение каликсрезорциновой матрицы указывает сложная уширенная полоса в области 200-300 нм, связанная с внутрелигандными переходами ($\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$) с $\lambda_{max} \sim 295$ нм. На сохранение биядерной шестикоординированной структуры в продукте 4 (раствор в DMSO) указывает поглощение, наблюдаемое в видимой области ЭСП с $\lambda_{max} \sim 547, 532$ нм [$\pi^*(Rh) \rightarrow \sigma^*(Rh)$] и с $\lambda_{max} \sim 465, 440$ нм [$\pi^*(Rh) \rightarrow \delta^*(Rh)$]. В области 340-400 нм наблюдаются две полосы с $\lambda_{max} \sim 370, 395$ нм, связанные с переносом заряда металл-лиганд [20-25]. В спектре ЯМР¹H соединения 4 наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец. Данный факт указывает, что L3 в составе 4 соответствует конфигурации *cis*-изомера и находится в конформации «кресло»: (D₆-DMSO) 5,61 с (4H, CH); 5,45 с (4H, o-CH_{аром}, C₆H₂); 6,23 с (4H, m-CH_{аром}, C₆H₂); 6,63 д (8H, o-CH_{аром}, C₆H₄ J=8.1); 7,08 д (8H, m-CH_{аром}, C₆H₄ J=8.1); 8,77 с (8H, OH) [21, 24, 25]. Отсутствие сигналов L3 в спектрах ЯМР³¹P продукта 4 указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одного узкого пика в области 29,76 м.д. (сигнал L3 – 45,37 м.д.) говорит о симметричном строении продукта координации; КССВ ($J_{Rh-P} = 488$ Гц) подтверждает, что степень окисления родия равна +2 [21-22, 24-27]. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L3 и 4 (табл. 1). В области 3000-4000 см⁻¹ наблюдаются широкая полоса с основным поглощением ~ 3300 см⁻¹, указывающая на сохранение в неизменной форме в структуре 4 гидроксогрупп резорцинольных фрагментов L3. Увеличение колебательной структуры высокочастотного крыла

свидетельствует о наличии большого числа водородных связей. Частоты $\nu(C-C)_{Ph}$ фиксируются в виде асимметричного синглета в области 1600-1480 см⁻¹ с основным поглощением при ~ 1591 см⁻¹ в отличие от спектра L3, в котором основное поглощение приходилось на частоту $\sim 1615, 1600$ см⁻¹ в виде дублета низкой интенсивности. В интервалах 1200-1100, 870-820 см⁻¹ наблюдается значительное перераспределение интенсивностей и повышение значений частот. Конформационно-зависимые колебания каликсрезорциновой матрицы, соответствующие изомеру в конформации «кресло», для 4 наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1158, 1130$ см⁻¹ и дублета $\sim 846, 827$ см⁻¹. В спектре комплекса 4 $\nu(P-Ph)$ проявляется в виде синглета ~ 1293 см⁻¹, смещенного по сравнению с L3 на 6 см⁻¹ в низкочастотную область спектра. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[Ph(P)] \sim 1110, 1073, 1011$ см⁻¹, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L3 - $\delta[Ph(P)] \sim 1118, 1087, 997$ см⁻¹. Также в средней области спектра наблюдаются полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям группы $\nu(P-N-C) \sim 1206, 1011$ см⁻¹, $\nu(CNC) \sim 945$ см⁻¹ с незначительным сдвигом в коротковолновую область и небольшим увеличением интенсивности [23-26, 29-31]. В работе [37] высказано предположение о том, что в ходе реакции *para*-бромбензальдегида с PhP(NEt₂)₂ может происходить разложение аминофосфониевой соли до аминофосфина с выделением бромистого фенила и изменением окраски реакционной смеси. Так, при синтезе соединения 4 цвет реакционной смеси менялся от болотно-зеленого в начале реакции до мутного малиново-красного в конце. Подобное изменение окраски характерно для реакций с амидами кислот P(III). В пользу предположения о координации лиганда с первичным отщеплением фенилбромидов и образованием аминофосфинового центра свидетельствует и тот факт, что в спектре соединения 4 присутствуют частоты, характерные для связей P-N, P-C_{Ph}, N-C_{CH}. Полосы поглощения $\nu_{AS}(COO)$, $\nu_S(COO)$ комплекса 4 наблюдаются соответственно $\sim 1502, 1400$ см⁻¹. В длинноволновой области спектра наблюдаются основные аналитические полосы групп Rh₂(CH₃COO)₄: $\nu_{as}(Rh-O) \sim 342$ см⁻¹, $\nu_S(Rh-O) \sim 383$ см⁻¹. Также в этой области проявляются $\nu(Rh-P) \sim 228$ см⁻¹, подтверждающие факт комплексообразования. На образование связей P→Rh указывает перераспределение интенсивности и максимумов поглощения сложной полосы [$\delta(PC_{Ph})$, $\delta(CCC)_{Ph} + \delta(CCO)_{Ph}$], наблюдаемой в L3 в виде дублета $\sim 539, 496$ см⁻¹ соответственно. Для 4 эти колебания проявляются при 556, 500, 490 см⁻¹. [23-26, 28-33]. В спектре комбинационного рассеяния для области 400-100 см⁻¹ наблюдаются линии связи родий-родий (308, 340 см⁻¹), которые согласуются с расчетами по данному распределению потенциальной энергии по нормальным колебаниям для одинарной связи Rh-Rh[34].

Анализ и расчет термических зависимостей комплекса 4 указывает на его сложный состав [35].

Кривая ТГ соединения 4 имеет четыре характерные ступени потери массы (табл. 2). Убыли массы при повышении температуры до 86°C не происходит. Это объясняется процессами размягчения, разрывом водородных связей и дегидратацией. В температурном интервале 194÷302°C происходит основная потеря массы, связанная с плавлением и разложением комплекса. Большой пик, предвещающий плавление, указывает на значительное количество водородных связей и на полимерную структуру комплекса. Поэтому температурой плавления комплекса является температура окончания интервала разрыва водородных связей (экзопик при 193,61°C).

В ИК спектрах остатков реакционных смесей обнаружены полосы, соответствующие $\nu(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{Br}) \sim 665 \text{ см}^{-1}$. Мы полагаем, что при комплексообразовании происходит перегруппировка фосфорсодержащего центра под влиянием сильной кислоты Льюиса. В системе «L3-1-ацетон» происходит разрушение квазифосфониевой соли $\text{L-P}^+\text{Ph}_2\text{NEt}_2 \cdot \text{Br}^-$ с выделением свободного PhBr и нуклеофильное присоединение 1 к L-PPhNEt₂. Поэтому совокупность полученных данных позволяет предположить супрамолекулярную разветвленную структуру, связанную межмолекулярно комплексами $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$, где два аминофосфиновых центра двух молекул L2 координируются в аксиальном положении к связи Rh-Rh биядерного комплекса:



Заключение

В системе «квазифосфониевая соль-полярный апротонный растворитель-кислота» происходит разложение квазифосфониевой соли до простого фосфина. Далее реакции каликсрезорцинов, функционализированных различными фосфиновыми фрагментами, проходят по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов атома фосфора с сохранением степени окисления дирода(II).

Авторы выражают благодарность д.х.н. проф. Е.Л. Гавриловой и к.х.н. А.А. Наумовой за предоставление для работы Р-функционализированных каликс[4]резорцинов.

Литература

1. Ф.А. Коттон, Р. Уолтон, *Кратные связи металл-металл*. Мир, Москва, 1985. 535 с.
2. А.В. Kudryavtsev, А.Т. Teleshev, А.В. Polyakov, А.В. Shishin, W. Linert, *Inorg. Chim. Acta*, **267**, 293-297 (1998).
3. Т. Sowa, Т. Kawamura, Т. Shida, Т. Yonezawa, *Inorg. Chem.*, **22**, 1, 56-61 (1983).
4. Т. Kawamura, К. Fukamachi, Т. Sowa, S. Hayashida, Т. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2, 364-369 (1981).

5. N. C. Fletche, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **101**, 253-293 (2005).
6. А.Т. Телешев. Дисс. докт. хим. наук, Московский педагогический государственный университет, Москва, 2009. 446 с.
7. Y.Y. Yan, T.V. RajanBabu, *J. Org. Chem.*, **66**, 3277-3283 (2001).
8. Е.В. Гусева, Д.Т. Каримова, *ЖОХ*, **78**, 1, 154-155 (2008).
9. Е.В. Гусева, А.А. Наумова, Д.Т. Каримова, А.В. Соколова, Е.Л. Гаврилова, Т.Е. Бусыгина, *ЖОХ*, **82**, 1, 3-10 (2012).
10. Е.В. Гусева, В.К. Половняк, Г.В. Егоров, А.В. Соколова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **5**, 27-35 (2010).
11. Е.В. Гусева, Д.Т. Каримова, В.К. Половняк, Г.В. Егоров, Е.Л. Гаврилова, Н.И. Шаталова, В.И. Морозов, А.В. Соколова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **5**, 288-295 (2009).
12. Е.В. Гусева, Е.Л. Гаврилова, А.А. Наумова, Морозов, Н.И. Шаталова, Д.Т. Каримова, В.К. Половняк, *ЖОХ*, **78**, 12, 1963-1971 (2008).
13. Пат. РФ 2182576 (2002).
14. Л. Физер, М. Физер, *Реагенты для органического синтеза*. Мир, Москва, 1970. Т. 2, 478 с.
15. А.А. Наумова. Дисс. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2008. 145 с.
16. Р.Р. Шагидуллин, *Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений*. Москва, Высш. Школа, 1977, С. 355.
17. А. Burger, N.D. Dawson, *J. Org. Chem.*, **16**, 8, 1250-1254 (1951).
18. E. Reimann, *Chem. Ber*, **102**, 2881-2887 (1969).
19. Ю.Я. Фиалков, *Растворитель как средство управления химическим процессом*. Химия, Ленинград, 1990. 240 с.
20. Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. Мир, Москва, 1987. Т. 1-2. 934 с.
21. В.А. Коптюг, *Атлас спектров растворителей*. Новосибир. ин-т орг. хим., Новосибирск, 1975. 135 с.
22. Р. Хадсон *Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений*. Мир, Москва, 1967. 361с.
23. Ф. Фегтле, Э. Вебер. *Химия комплексов гость-хозяин*. Мир, Москва, 1988. 511 с.
24. Е.В. Гусева, В.И. Морозов, Д.Т. Каримова, Е.Л. Гаврилова, А.А. Наумова, Е.А. Красильникова, В.К. Половняк, *ЖОХ*, **80**, 1, 51-63 (2010).
25. Л.А. Казичина, Н.Б. Куплетская, *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии*. Высш. Школа, Москва, 1971. 264с.
26. S. Kim, J. S. Kim, O. J. Shon, S. S. Lee, K.-M. Park, S. O. Kang, J. Ko, *Inorg. Chem.*, **43**, 2906-2913(2004).
27. Э.В. Нифантьев, Л.К. Васянина, *Спектроскопия ЯМР³¹P*. Типография Мос. гос. пед. ин-та им. В.И. Ленина, Москва, 1987. 150 с.
28. К. Накамото, *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1991. 535с.
29. В.И. Коваленко, А.В. Чернова, Р.Р. Шагидуллин, Г.М. Дорошкина, Е.И. Борисоглебская, В.Г. Никитин, *Структура и динамика молекулярных систем*. Изд. Мар. ГТУ, Йошкар-Ола – Казань □ Москва, 1998. С. 126.
30. Л.Х. Миначева, И.С. Иванова, И.К. Киреева, В.Е. Баулин, В.Г. Сахарова, А.Ю. Цивадзе, В.С. Сергиенко, *ЖНХ*, **45**, 8, 1304-1312 (2000).
31. Л. Беллами, *Новые данные по ИК спектрам сложных молекул*. Мир, Москва, 1971. 318 с.
32. Ю.Я. Харитонов, Г.Я. Мазо, Н.А. Князева, В сб. *Коллективные спектры в неорганической химии*. Наука, Москва, 1971. С. 314-341.

33. Г.Я. Мазо, И.Б. Барановский, Р.Н. Щелоков, *ЖНХ*, Т. **24**, 12, 3330-3336 (1979).
34. О.В. Сизова, Н.В. Иванова, *Коорд. химия*, **32**, 6, 461-467 (2006).
35. Е.И. Борисоглебская, Л.И. Потапова, В.В. Горбачук, А.В. Герасимов, А.Р. Бурилов, Э.М. Касимова, А.Р. Каюпов, В.В. Ковалев, Л.И. Маклаков, В.И. Коваленко, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 2, 143-151 (2008).
36. Г.А. Кузнецова, *Качественный рентгенофазовый анализ: методические указания* [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.fineprint.com>, свободный. - Проверено 30.03.2013.
37. Е.Л. Гаврилова, Е.А. Красильникова, В.В. Сентемов, *ЖОХ*, **63**, 4, 848-851(1993).

© **Е. В. Гусева** - канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии КНИТУ, leylaha@mail.ru; **А. В. Потапова** - асп. каф. неорганической химии КНИТУ, albinka88-kazan@rambler.ru.