

Е. В. Гусева, А. В. Потапова

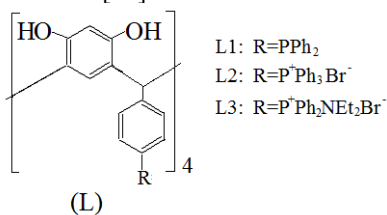
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $PtCl_4$ С РАЗЛИЧНЫМИ Р-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАМИКлючевые слова: $PtCl_4$, Р-модифицированные каликсрезорцины, квазифосфониевые соли.Синтезированы новые комплексы $PtCl_4$ с Р-модифицированными лигандами, для которых по данным физико-химических методов анализов установлены состав и структура.Keywords: $PtCl_4$, P-modified calixrezorcines, quasi-phosphonium salts.There are novel complexes of $PtCl_4$ with P-modified ligands, its composition and structure established according to data of physic-chemical methods.

Введение

Соединения металлов платиновой группы широко используются в различных областях науки и техники. В качестве катализаторов интересны комплексы платины с супрамолекулами [1]. Среди них каликсфосфины - класс молекул, соединяющий каталитический центр и молекулярный рецептор [2]. Они проявляют различные свойства, благодаря вариации координационного числа атома фосфора от 1 до 6 и существованию в различных состояниях окисления [3-6]. $Pt(IV)$ образует достаточно прочные комплексы с RH_3 и другими соединениями P(III). По свойствам $PtCl_4$ - типичная апротонная кислота [8-12]. Ранее, в [13, 14] описаны комплексы платины(IV) и родия(III) с азот- и фосфорсодержащими каликс[4]-резорцинами.

Экспериментальная часть

$PtCl_4$ (соединение 1) получали согласно [14], идентифицировали по данным рентгенофлуоресцентного и элементного анализов, ИК спектроскопии. Растворители очищали по стандартным методикам [15]. L- PPh_2 (L1), L- $P^+Ph_3Br^-$ (L2), L- $P^+Ph_2NEt_2Br^-$ (L3) получены согласно [16]:



Спектры ЯМР 1H и ЯМР ^{31}P регистрировали на приборе «Bruker MSL-400» (400,13 МГц и 166,93 МГц соответственно), относительно сигналов остаточных протонов растворителя (1H) и внешнего стандарта (^{31}P) – 85%-ной H_3PO_4 . Спектры ИК 600-200 cm^{-1} - Фурье-спектрометр UFS 113-V; 4000-450 cm^{-1} - Фурье-спектрометр Vector 22 «Bruker». Электронные спектры (ЭСР) в УФ- и видимой области – спектрофотометр «СФ-2000». Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре SE/X-2544 (Radiopan). Измерение ионной проводимости - кондуктометре LM-301 (стандартная ячейка LM-3000, DMSO). Химический анализ на C, H, N, Pt, 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).

Общая методика комплексообразования 1 с L1, L2, L3. В атмосфере аргона к раствору 0,0175 ммоль лиганда в ацетоне при перемешивании прикладывали раствор 0,03 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_{topp}) над Al_2O_3 до постоянной массы. Расчет исходных веществ для синтеза, выход конечных продуктов приведен для L1(L2, L3): 1 = 1: 2.

Октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидроксид-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)диплатина(IV) или соединение 2 желто-коричневого цвета: выход 0,038 г (~58 %); $T_{пл} = 220^\circ C$ ($T_{разл} = 250^\circ C$); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): C 55,00; H 3,75; Cl 12,25; P 5,40; Pt 17,91. $C_{100}H_{76}Cl_8O_8P_4Pt_2$; вычислено (%): C 54,50; H 3,45; Cl 12,90; P 5,63; Pt 17,71.

Октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидроксид-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)диплатина(IV) или соединение 3 темно-коричневого цвета: выход 0,036 г (~58 %); $T_{пл}=230^\circ C$ ($T_{разл}=250^\circ C$); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): C 54,50; H 3,50; Cl 12,90; P 5,60; Pt 17,70. $C_{100}H_{76}Cl_8O_8P_4Pt_2$; вычислено (%): C 54,49; H 3,45; Cl 12,89; P 5,63; Pt 17,72.

Октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидроксид-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)диплатина(IV) или соединение 4 коричневого цвета: выход 0,033 г (~59 %); $T_{пл}=180^\circ C$ ($T_{разл}=200^\circ C$); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и

DMF. Найдено (%): C 47,45; H 4,60; Cl 13,65; N 2,65; P 6,00; Pt 18,95. $C_{82}H_{96}Cl_8O_8N_4P_4Pt_2$; вычислено (%): C 47,49; H 4,63; Cl 13,70; N 2,70; P 5,98; Pt 18,82.

Кондуктометрические измерения электропроводности растворов комплексов 2, 3, 4 в DMSO соответственно имеют 153, 155, 154 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 модифицированы по нижнему ободу квазифосфониевыми солями - трифенилфосфинобромидом и диэтиламинофосфинобромидом соответственно. Подобные функциональные группы стабилизируются при вводе в макроциклическую структуру. Учитывая эти факторы, мы полагаем, что структура координационного полиэдра каждого из лигандов L2 и L3 при комплексообразовании с $PtCl_4$ претерпит значительные изменения. Для них возможно разложение с образованием простых фосфинов и фосфитов при сольватации в полярных растворителях (к ним относится ацетон) или при взаимодействии с сильными кислотами. Поэтому взаимодействие 1 с каликсрезорцинами, содержащими подобные группы, будет приводить к образованию структур, близких к комплексам с дифенилфосфиновыми лигандами.

Так, при сольватации L2 и L3 в ацетоне неподеленная электронная пара атома фосфора π -да-тивно взаимодействует с атомом брома, переводя его в состояние Bg^- , в свою очередь на атоме фосфора остается положительный заряд вследствие дефицита электронов. Таким образом, образуется сольватированная ионная пара $P^+ \cdots Bg^-$. Также за счет воздействия наведенных диполей молекул ацетона изменяются длины связей $P-Ph$ и их мгновенные диполи. Далее происходит гетеролитический разрыв одной из связей $P-Ph$; при этом электронная пара остается на атоме фосфора, а фенильный радикал соединяется с бромид-ионом. Ранее протекание подобной реакции наблюдалось в процессе получения тиениламинофосфониевых солей [17], а также при систематическом исследовании реакции термического деалкилирования алкиламинофосфоний галогенидов [18, 19]. В ходе данного процесса функциональные группы лигандов превратятся в более стабильные дифенилфосфиновую и аминофосфиновую с отщеплением фенилбромидом от L2 и L3. Как известно [7, 8], взаимодействие соединения 1 как сильной кислоты Льюиса с различными фосфорсодержащими нейтральными лигандами проходит по механизму нуклеофильного присоединения.

Влияние растворителя на процессы комплексообразования. В процессе образования супрамолекулярного ансамбля протекает две последовательных стадии: десольватация иона металла и его взаимодействие с лигандом. С молекулами растворителя активно взаимодействуют катионы металлов, участвующие во внешнесферной координации, а также атомы донорных центров каликсрезорцинов. Поэтому успешное осуществление синтеза и выделение комплекса в твердом виде зависит от выбора

растворителя [20]. Растворитель должен обладать достаточно высокой диэлектрической проницаемостью для диссоциации соли на ионы и в то же время как можно слабее сольватировать катион и анион, чтобы не создавать конкуренцию каликсрезорцину в процессе комплексообразования.

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 $Pt(IV)$, в которых соотношение L1: Pt = 1:2. На присутствие ионов платины в структуре 2 (раствор в DMSO) указывают полосы поглощения в видимой области ЭСП с $\lambda_{max} \sim 590, 570, 500, 450, 420, 390$ нм, свидетельствующие в пользу октаэдрической формы комплекса $Pt(IV)$, содержащего в своем составе хлорид-ионы и фосфиновые группы. Поглощение каликсрезорциновой матрицы в 2 наблюдается в области 280-300 нм с $\lambda_{max} \sim 284$ нм. L1 содержит полосы поглощения с $\lambda_{max} \sim 220, 233, 237, 241, 284, 288, 300, 310$ нм, связанные с переходами $n \rightarrow \pi^*$ с участием свободной пары электронов фосфора и переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп [21-26]. В спектре ЯМР 1H 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- d_6) δ 5,81с (4H; CH); δ 5,77–5,78 2с (2H; *o*-C $_6$ H $_2$); δ 5,83–5,92 2с (2H; *m*-C $_6$ H $_2$); δ 6,21–6,39 м (2H *o*-C $_6$ H $_2$; 2H; *m*-C $_6$ H $_2$) [22, 25, 26]. Отсутствие сигналов L1 в спектрах ЯМР ^{31}P продукта 2 указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одного узкого пика в области 25,47 м.д. (сигнал L1 – -7,00 м.д.) говорит о симметричном строении продукта координации. Большая величина константы спин-спинового взаимодействия или КССВ ($J_{Pt-P} = 3751$ Гц) указывает на октаэдрическое строение координационного узла с транс-конфигурацией платины(IV). Подобный тип координации наблюдается для комплексных соединений платины с макроциклическими фосфиносодержащими лигандами [22-23, 25-28]. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L1 и 2 [24-27, 29-32]. В области 3000-4000 cm^{-1} наблюдаются широкая полоса с основным поглощением ~ 3300 cm^{-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 $\nu(C-C)_{Ph}$ с основным поглощением ~ 1605 cm^{-1} наблюдается в виде ассиметричных комплексных полос в области 1600–1490 cm^{-1} в отличие от спектра L1, где основное поглощение $\sim 1600, 1518$ cm^{-1} . В интервалах 1200–1100, 870–820

см⁻¹ наблюдается значительное перераспределение интенсивностей и небольшое понижение значений частот. Конформационно-зависимые колебания каликсрезорциновой матрицы, соответствующие

изомеру в конформации «кресло» для 2 наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при ~ 1160, 1157 см⁻¹ и дублета ~ 846, 837 см⁻¹.

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

отнесение	L1	2	L2	3	L3	4
$\nu(\text{O-H})$.	3198.	3300.	3200.	3405.	3170.	3400.
$\nu(\text{CH})_{\text{Ph}}$.	3054.	3070.	3075.	3071.	3075.	3062.
$\nu(\text{CH})_{\text{от CH}}$.	2854.	2840.	2800.	2871.	2831.	2860.
$\nu(\text{C=O})$.	1699.	1700.	.	1715.	1700.	1700.
$\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$.	1600,1518.	1605.	1589.	1600,1504	1615,1600	1600,1565
$\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$.			1410.	1393.	1403.	1394.
$\nu(\text{P-Ph})+$ $\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$.	1438,1403.	1470,1440.	1463.	1438,1393.	1463,1403.	1472,1394.
$\nu(\text{P-Ph})$.	1305.	1290.	1300.	1290.	1299.	1310.
$\delta[\text{P(Ph)}]+$ $\{\delta(\text{Ph}), \nu(\text{CC}),$ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CO}_{\text{Ph}}),$ $\nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}\}$.	1119, 1157, 1160.	1115, 1157,1160.	1119, 1158,1163.	1109, 1187,1163.	1120, 1156,1165.	1120, 1180,1170.
$\nu(\text{P-N-C})$.					1020.	1030,1040
$\nu(\text{NCC})$.					940.	960.
$\{\delta[\text{P(Ph)}]+ \delta(\text{Ph}),$ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CC}),$ $\nu(\text{CO}_{\text{Ph}}), \nu(\text{CCC})_{\text{Ph}},$ $\nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$.	1091,1007, 998,974, 926.	1050,1030, 1000,920.	1091,1007, 998,980,933	1074,1047, 1023,1009, 956,926.	1100,1070, 1065,940.	1080,1050, 1010,960.
$\{\delta(\text{Ph}), \nu(\text{COC}),$ $\nu(\text{CC})\}$.	846,837.	847,837	843, 837.	850, 837.	860,845	855, 830.
$\nu(\text{P-C}_{\text{Ph}})$.	803.	793.	801.	800.	802.	800.
$\delta(\text{Ph})$.	790,745, 695,617.	721,695.	721.	752,728,693	755,725, 694.	770,750,710 690
$\delta(\text{PC}_{\text{Ph}}),$ $\{\delta(\text{CCC})_{\text{Ph}}+$ $\delta(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$.	540, 557,509	537.	539, 496.	555,533,497.	550	552,530,500, 497
$\{\delta(\text{PPh}_2)+$ (macrocyclic vibrations)}.	473,429, 419,332, 321,247, 184, 120	475,432, 317, 302, 201,128, 120	473,428, 419,322, 251,178, 105.	479,464,433, 411, 190	473,421, 326,249, 178,115.	476,435, 410,248, 216,200
$\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$.		345		390,365,344		320.
$\nu(\text{Pt}\mu\text{Cl})$.		263		262		260.
$\nu(\text{Pt-P})$.		233,220.		232,225		228.
$\delta(\text{Pt-Cl}),$ $\{\delta(\text{PPtCl})+$ $\delta(\text{ClPtCl})+\delta(\text{PPtP})\}$		173,162,147		170,147,131		167,148,127

В спектре 2 $\nu(\text{P-Ph})$ проявляется в виде синглета ~ 1290 см⁻¹, смещенного по сравнению с L1 на 15 см⁻¹ в низкочастотную область спектра. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[\text{Ph(P)}]$ ~ 1115, 1050, 1030 см⁻¹, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L1 - $\delta[\text{Ph(P)}]$ ~ 1119, 1091, 1007 см⁻¹. На образование связей $\text{P} \rightarrow \text{Pt}$ указывает перераспределение интенсивностей и максимумов поглощения наблюдаемой в L1 сложной полосы $\{\delta(\text{PC}_{\text{Ph}}), \delta(\text{CCC})_{\text{Ph}}+\delta(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$ ~ 540, 557, 509 см⁻¹. Для 2 эти колебания проявляются в виде интенсивного синглета при 537 см⁻¹. Колебания $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$ ~ 345 см⁻¹ наблюдаются в виде интенсивного синглета, $\nu(\text{Pt}\mu\text{Cl})$ - в виде широкой

мультиплетной полосы ~ 263 см⁻¹. Также в этой области проявляются $\nu(\text{Pt-P})$ ~ 233, 220 см⁻¹, подтверждающие факт комплексобразования. Колебания связей и углов связей $\delta(\text{Pt-Cl})$ и $\delta(\text{PPtCl})+\delta(\text{ClPtCl})+\delta(\text{PPtP})$ лежат в области ниже 200 см⁻¹: ~ 173, 162, 147 см⁻¹. Анализ и расчет термических зависимостей комплекса 2 указывает на его сложный состав [33]. Кривая ТГ 2 имеет две характерные ступени потери массы (рис. 1). Термолиз соединения 2 протекает с постепенной убылью массы в интервале 0÷250°C. Потеря массы при повышении температуры до 56°C, объясняется разрывом водородных связей и деакватацией, а также удалением молекул растворителя, как правило, входящих в состав подобных супрамолекулярных ансам-

блей, что ведет к появлению и переходам новых фаз, связанных с изменением химического состава смеси. Первый эндопик при 117°C связан с плавлением и разложением 2 (табл. 2).

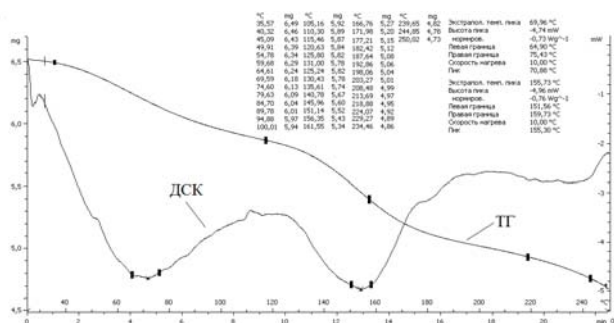
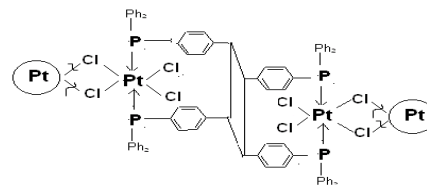


Рис. 1 - Зависимости ТГ/ДСК комплекса 2

Таблица 2 - Фазовые переходы 2, 3, 4

Соединение 2			
интервал, °С	Пики ДТГ, °С	Потеря массы, %	
		Найд.	Вычис.
0÷76	69,96 (экзо)	6	Σ19,57
76÷130	117 (эндо)	4,62	
130÷170	155,73 (экзо)	8,94	
170÷240	205 (эндо)	6,16	Σ7,55
240÷250	250 (эндо)	1,39	
		Σ27,11	Σ27,12
Соединение 3			
0÷215	194,25 (экзо) 212 (эндо)	15,07	Σ15,06
215÷302	225 (экзо) 245 (эндо)	16,44	Σ16,44
		Σ31,51	Σ31,50
Соединение 4			
0÷195	181,15 (экзо)	11,48	Σ11,48
195÷302	235 (эндо) 250(экзо) 280 (эндо)	5,74	Σ5,73
		Σ17,22	Σ17,21

Экзопик при 155,73°C, связан с перекристаллизацией соединения 2. Второй эндопик при 205°C, связан с перегруппировкой координационного полиэдра и дальнейшими превращениями продуктов термоокислительной деструкции комплекса 2. Третий эндопик при 250°C связан с разрушением последнего. В интервале температур 217÷249°C потеря массы незначительна и связана с процессами термических превращений продуктов разложения Pt(IV) и Pt(II) (табл. 2). Полученные зависимости ТГ/ДСК позволили уточнить строение 2 и изучить его термическую устойчивость в пределах температур от 20 до 350°C. Таким образом, координационный полиэдр комплекса 2 является симметричным; его структура сшита с соседними полиэдрами хлоридными мостиками, образуя линейную супрамолекулярную структуру:

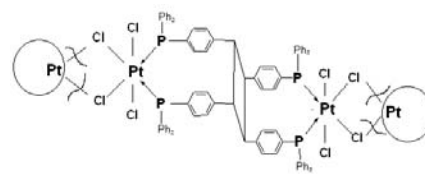


Комплексообразование каликс[4]резорцина L2 с 1. При взаимодействии L2 и 1 в ацетоне выделен устойчивый на воздухе продукт 3. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализов выделенных комплексных соединений показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения Pt(IV), в которых соотношение L2: Pt = 1:2. На присутствие ионов платины в структуре 3 (раствор в DMSO) указывают полосы поглощения в видимой и УФ области ЭСП с $\lambda_{\text{max}} \sim 590, 570, 497, 464, 365, 344, 316, 296, 262, 232, 190$ нм, свидетельствующие в пользу октаэдрической формы комплекса Pt(IV), содержащего в своем составе хлорид-ионы и фосфиновые группы. Поглощение каликсрезорциновой матрицы в 3 наблюдается в области 270-290 нм с $\lambda_{\text{max}} \sim 276$ нм. L2 содержит полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 204, 216, 222, 226, 274, 290$ нм, связанные с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп [21-26]. 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) [22, 25, 26]. Отсутствие сигналов L2 в спектрах ЯМР³¹P продукта 3 указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одного узкого пика в области 46,55 м.д. (сигнал L2 – 22,00 м.д.) говорит о симметричном строении продукта координации. Величина КССВ ($J_{\text{Pt-P}} = 593$ Гц) указывает на октаэдрическое строение координационного узла с *cis*-конфигурацией платины(IV). Подобный тип координации наблюдается для комплексных соединений платины с макроциклическими фосфиносодержащими лигандами [22-23, 25-28]. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L2 и 3 (табл. 1). В области 3000-4000 см⁻¹ наблюдаются широкая полоса с основным поглощением ~ 3405 см⁻¹, указывающая на сохранение в неизменной форме в структуре 3 гидроксогрупп резорцинольных фрагментов L2. Увеличение колебательной структуры высокочастотного крыла свидетельствует о наличии большого числа водородных связей. Частоты $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{ph}}$ фиксируются в виде ассиметричных комплексных полос в области 1600–1480 см⁻¹ с основным поглощением при $\sim 1601, 1504, 1485$ см⁻¹ в отличие от спектра L2, в котором основное поглощение приходилось на частоту ~ 1589 см⁻¹. В интервалах 1200–1100, 870–820 см⁻¹ наблюдается значительное перераспределение интенсивностей и небольшое понижение значений частот. Конформационно-зависимые колебания каликсре-

зорциновой матрицы, соответствующие изомеру в конформации «кресло» для **3** наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1187, 1163 \text{ см}^{-1}$ и дублета $\sim 848, 837 \text{ см}^{-1}$. В спектре комплекса **3** $\nu(\text{P}-\text{Ph})$ проявляется в виде синглета $\sim 1290 \text{ см}^{-1}$, смещенного по сравнению с **L2** на 10 см^{-1} в низкочастотную область спектра. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[\text{Ph}(\text{P})] \sim 1109, 1074, 1047, 1023, 1009 \text{ см}^{-1}$, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликс-резорциновой структуры по сравнению с **L2** - $\delta[\text{Ph}(\text{P})] \sim 1119, 1091, 1007, 998, 980, 933 \text{ см}^{-1}$. На образование связей $\text{P} \rightarrow \text{Pt}$ 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 $\sim 539, 496 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Для **3** эти колебания проявляются в виде трех широких полос $\sim 555, 533, 497 \text{ см}^{-1}$. Колебания $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 344, 365, 390 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются в виде интенсивного синглета, $\nu(\text{Pt}\mu\text{Cl})$ - в виде широкой мультиплетной полосы $\sim 262 \text{ см}^{-1}$. Также в этой области проявляются $\nu(\text{Pt}-\text{P}) \sim 232, 225 \text{ см}^{-1}$, подтверждающие факт комплексообразования. Колебания связей $\delta(\text{Pt}-\text{Cl})$ и углов связей $\delta(\text{PPtCl}) + \delta(\text{ClPtCl}) + \delta(\text{PPtP})$ лежит в области ниже 200 см^{-1} : $\sim 170, 147, 131 \text{ см}^{-1}$ [24-27, 29-32]. Термолиз соединения **3** протекает с постепенной убылью массы в интервале $0 \div 302^\circ\text{C}$; кривая ТГ имеет две характерные ступени потери массы (табл. 2). При повышении температуры до 170°C потери массы не происходит, что объясняется процессами размягчения и кристаллизации, ведущее к появлению и переходам новых фаз, связанных с изменением химического состава смеси. В температурном интервале $185 \div 302^\circ\text{C}$ происходит основная потеря массы, связанная с плавлением и разложением; экзопик при $194,25^\circ\text{C}$ связан с плавлением. Эндопик при 212°C , по-видимому, связан с перегруппировкой координационного полиэдра и дальнейшими превращениями продуктов термоокислительной деструкции комплекса **3**. Разложению **3** соответствует экзопик при 225°C . Эндопик при 245°C указывает на образование нестехиометрических соединений платины с кислородом. В ИК спектрах остатков реакционных смесей обнаружены полосы, соответствующие $\nu(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{Br}) \sim 669 \text{ см}^{-1}$. Мы полагаем, что при комплексообразовании происходит перегруппировка фосфорсодержащего центра под влиянием сильной кислоты Льюиса. 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 [34] подтверждает индивидуальность соединения **3**; сравнение дифрактограмм **L2** и **3** показывает наличие интерференционных пиков различного характера, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса (рис. 2).

Таким образом, комплекс **3** является биядерным и имеет симметричное строение:



В отличие от **2** в координационном узле комплекса **3** атомы фосфора находятся в цис-положении по отношению к центральному атому платины(IV); обычно цис- и транс изомеры отличаются температурами плавления и количеством полос поглощения связей $\text{Pt}-\text{Cl}$ в ИК спектре [10, 29].

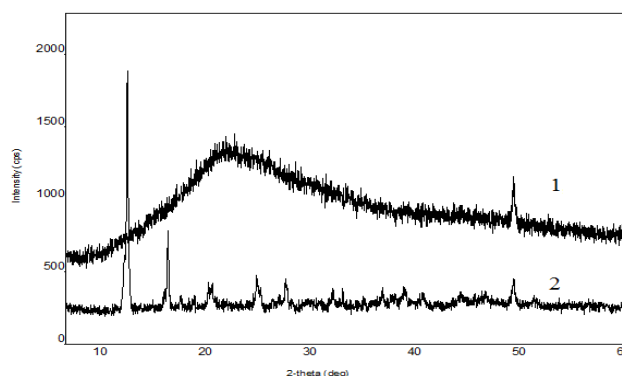


Рис. 2 – Дифрактограммы **L2** - (1) и **3** - (2)

*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 Pt(IV) , в которых соотношение **L3**: $\text{Pt} = 1:2$. На присутствие ионов платины в структуре **4** (раствор в DMSO) указывают полосы поглощения в видимой и УФ области ЭСП с $\lambda_{\text{max}} \sim 600, 570, 497, 450, 400, 365, 344, 320, 296, 250, 232, 195 \text{ нм.}$, свидетельствующие в пользу октаэдрической формы комплекса Pt(IV) , содержащего в своем составе хлорид-ионы и аминфосфиновые группы. Поглощение каликс-резорциновой матрицы в **4** наблюдается в области $270\text{--}290 \text{ нм}$ с $\lambda_{\text{max}} \sim 276 \text{ нм}$. **L3** содержит полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 220, 233, 237, 241, 276, 288, 300, 310 \text{ нм}$, связанные с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп и $n \rightarrow \pi^*$ с участием свободной пары электронов азота [21-26]. 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»: (D_6 -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) [26]. Отсутствие сигналов **L3** в спектрах ЯМР³¹P продукта **4** указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одного узкого пика в области 23,86 м.д. (сигнал **L3** – 45,37 м.д.) говорит о симметричном строении продукта координации; КССВ ($J_{\text{Pt-P}}=862 \text{ Гц}$) указывает на октаэдрическое строение

координационного узла с цис-конфигурацией платины(IV). Подобный тип координации наблюдается для комплексных соединений платины с макроциклическими фосфиносодержащими лигандами [27, 28]. 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 $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, 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 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$ фиксируются в виде двух ассиметричных синглетов в области 1600–1480 см^{-1} с основным поглощением при $\sim 1600, 1565 \text{ см}^{-1}$ в отличие от спектра L3, в котором основное поглощение приходилось на частоту $\sim 1615, 1600 \text{ см}^{-1}$ 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 3 наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1187, 1170 \text{ см}^{-1}$ и дублета $\sim 855, 830 \text{ см}^{-1}$. В спектре комплекса 3 $\nu(\text{P}-\text{Ph})$ проявляется в виде синглета $\sim 1290 \text{ см}^{-1}$, смещенного по сравнению с L2 на 10 см^{-1} в низкочастотную область спектра. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[\text{Ph}(\text{P})]$ $\sim 1109, 1074, 1047, 1023, 1009 \text{ см}^{-1}$, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L2 - $\delta[\text{Ph}(\text{P})]$ $\sim 1118, 1087, 997 \text{ см}^{-1}$. Также в средней области спектра наблюдаются полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям группы $\nu(\text{P}-\text{N}-\text{C}) \sim 1205, 1011 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CNC}) \sim 940 \text{ см}^{-1}$ с незначительным сдвигом в коротковолновую область и небольшим увеличением интенсивности. В работе [35] высказано предположение о том, что в ходе реакции *пара*-бромбензальдегида с $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$ может происходить разложение аминоксидной соли до аминоксидина 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 мутно-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 аминоксидинового центра свидетельствует и тот факт, что в спектре соединения 4 присутствуют частоты, характерные для связей P-N, P-C_{Ph}, N-C_{CH}. На образование связей P→Pt 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 L3 в виде дублета $\sim 539, 496 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Для 4 эти колебания проявляются в виде двух широких полос $\sim 552, 420 \text{ см}^{-1}$. Колебания $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 348, 320 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются в виде интенсивных синглетов, в виде

широкой мультиплетной полосы - $\nu(\text{PtCl}) \sim 262 \text{ см}^{-1}$. Также в этой области проявляются $\nu(\text{Pt}-\text{P}) \sim 248 \text{ см}^{-1}$, подтверждающие факт комплексообразования. В области ниже 200 см^{-1} находятся колебания связей и углов $\delta(\text{Pt}-\text{Cl})$, $\delta(\text{PPtCl}) + \delta(\text{ClPtCl}) + \delta(\text{PPtP}) \sim 170, 147, 131 \text{ см}^{-1}$ [24-27, 29-32]. Термолит соединения 4 протекает с постепенной убылью массы в интервале 0–302°C и кривая ТГ имеет две характерные ступени (рис. 3). Потери массы при повышении температуры до 175°C не происходит, что объясняется процессами размягчения и кристаллизации, ведущее к появлению и переходам новых фаз, связанных с изменением химического состава смеси.

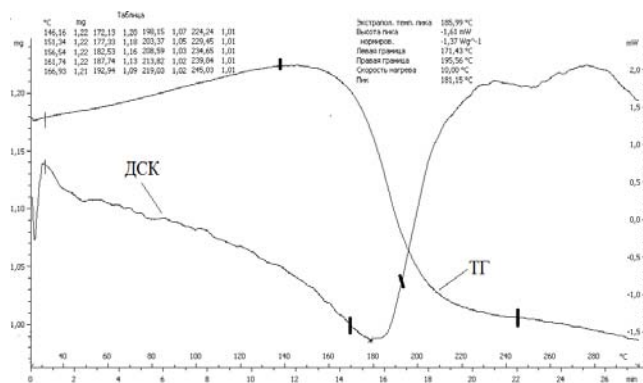
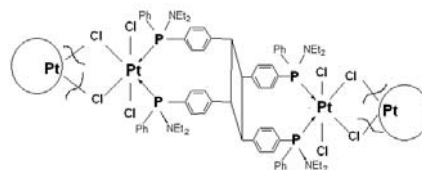


Рис. 3 - Зависимости ТГ/ДСК комплекса 4

В температурном интервале 175–302°C происходит основная потеря массы, связанная с плавлением и разложением; экзопик при 181,15°C связан с плавлением. Эндопик при 235°C, по-видимому, связан с перегруппировкой координационного полиэдра и дальнейшими превращениями продуктов термоокислительной деструкции комплекса 4. Разложению 4 соответствует экзопик при 250°C. Эндопик при 280°C указывает на образование нестехиометрических соединений платины с кислородом. Полученные зависимости ТГ/ДСК позволили уточнить строение продукта 4 и изучить его термическую устойчивость в пределах температур от 20 до 350°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-PPhNEt_2 . Таким образом, комплекс 4 имеет биядерное симметричное строение:



Заключение

Таким образом, при сольватации полярным апротонным растворителем в присутствии тетрахло-рида платины, обладающего свойствами сильной кислоты Льюиса, квазифосфониевые соли, стабилизированные в структуре каликсрезорциновой матрицы, превращаются в более стабильные дифенилфосфиновые и аминоксифосфиновые группы. Далее реакции каликсрезорцинов, функционализированных различными фосфиновыми фрагментами, проходят по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов атома фосфора с сохранением степени окисления платины(IV).

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. D.J. Cole-Hamilton, *Coordination Chem. Reviews*, **35**, 113-42 (1981).
2. M. Almi, M. Arduini, A. Casnati, A. Rochini, R. Ungaro, *Tetrahedron*, **45**, 2177-2193 (1989).
3. И.С. Антипин, Э.Х. Казакова, В.Д. Хабихер, А.И. Коновалов, *Успехи химии*, **76**, 10, 979-993 (2007).
4. В.К. Джайн, П.Х. Канайя, *Успехи химии*, **80**, 10, 77-105 (2011).
5. Е.Л. Гаврилова, А.А. Наумова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, Е.А. Красильникова, А.И. Коновалов, *Изв. АН. Сер. Хим.*, 11, 2269-2271 (2007).
6. И.Р. Князева, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, В.Д. Хабихер, *Успехи химии*, **82**, 2, 150-186 (2013).
7. Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томпсон, *Реакции координационных соединений переходных металлов*. Мир, Москва, 1970. 392 с.
8. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, *Основы неорганической химии*. Мир, Москва, 1978. 677 с.
9. С. Ливингстон, *Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины*. Мир, Москва, 1978. 366 с.
10. Ю.Н. Кукушкин, *Реакционная способность координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1987. 288 с.
11. S.A. Cotton, *Chemistry of Precious Metals*. Blackie Academic and Professional, London - Weinheim-New York-Tokyo-Melbourne-Madras, 1997. 396 p.
12. Е.В. Гусева, В.К. Половняк, Г.В. Егоров, А.В. Соколова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **5**, 27-35 (2010).
13. А.А. Наумова, Е.В. Гусева, Е.Л. Гаврилова, Н.И. Шаталова, Е.А. Красильникова, Д.Т. Каримова, *Вестник Казан. Технол. ун-та*, 3-4, 27-35 (2007).
14. И.И. Черняев, *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы*. Наука, Москва, 1964. 339 с.
15. Л. Физер, М. Физер, *Реагенты для органического синтеза*. Мир, Москва, 1970. Т. 2, 478 с.
16. А.А. Наумова. Дисс. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2008. 145 с.
17. Р.Р. Шагидуллин, *Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений*. Москва, Высш. Школа, 1977, С. 355.
18. A. Burger, N.D. Dawson, *J.Org. Chem.*, **16**, 8, 1250-1254 (1951).
19. E. Reimann, *Chem. Ber.*, **102**, 2881-2887 (1969).
20. Ю.Я. Фиалков, *Растворитель как средство управления химическим процессом*. Химия, Ленинград, 1990. 240 с.
21. Э. Ливер, *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. Мир, Москва, 1987. Т. 1-2. 934 с.
22. В.А. Коптюг, *Атлас спектров растворителей*. Нов-сиб. ин-т орг. хим., Новосибирск, 1975. 135 с.
23. Р. Хадсон *Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений*. Мир, Москва, 1967. 361 с.
24. Ф. Фегтле, Э. Вебер. *Химия комплексов гость-хозяин*. Мир, Москва, 1988. 511 с.
25. 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).
26. Л.А. Казичина, Н.Б. Куплетская, *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии*. Высш. Школа, Москва, 1971. 264 с.
27. 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).
28. Э.В. Нифантьев, Л.К. Васянина, *Спектроскопия ЯМР³¹P*. Типография Мос. гос. пед. ин-та им. В.И. Ленина, Москва, 1987. 150 с.
29. К. Накамото, *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1991. 535 с.
30. 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.
31. 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).
32. Л. Беллами, *Новые данные по ИК спектрам сложных молекул*. Мир, Москва, 1971. 318 с.
33. 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).
34. Г.А. Кузнецова, *Качественный рентгенофазовый анализ: методические указания [Электронный ресурс]*. - Режим доступа: <http://www.fineprint.com>, свободный. - Проверено 30.03.2013.
35. 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.