

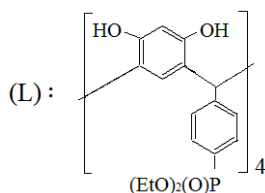
УДК 546.97:547.565:542.06

Е. В. Гусева, А. В. Потапова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Р-ФУНКЦИОналиЗИРОВАННОГО КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА
С СОЛЯМИ РАЗЛИЧНЫХ 4d И 5d МЕТАЛЛОВКлючевые слова: $Rh_2(OOCCCH_3)_4$, $PtCl_4$, Р-модифицированные каликс[4]резорцин.*Синтезированы новые комплексы диродия(II) и $PtCl_4$ с Р-модифицированным каликс[4]резорцином, для которых по данным физико-химических методов анализов установлены состав и структура.*Keywords: $Rh_2(OOCCCH_3)_4$, $PtCl_4$, P-modified calix[4]resorcine.*The composition and structure of novel complexes of dirhodium(II) and $PtCl_4$ with P-modified calix[4]resorcine are established according to data of physic-chemical methods.*

Введение

В последние годы разрабатываются новые технологии, удовлетворяющие экологическим требованиям и способные конкурировать с природными каталитическими системами [1-4]. Потенциальный интерес для создания веществ с заданным характером биологического или каталитического действия представляют каликс[4]резорцины, функционально замещенные различными типами фосфорсодержащих групп, к таким относится фосфорильная группа $-P=O$ [5]. Модифицированные фосфорильной группой каликс[4]резорцины способны участвовать в координации ионов металлов [6, 7]. Ионы металлов, используемые для создания металлокомплексных систем, различны и среди них выделяются платиновые [8]. Все ионы металлов согласно классификации Пирсона можно подразделить на жесткие и мягкие кислоты. Так, например, по своим свойствам ионы $Pt(IV)$ приближаются к акцепторам класса «а» и образует достаточно прочные комплексы с участием OH -ионов и, следовательно, с фрагментами типа $(-ORO-)$, $(-ROH)$. По свойствам $PtCl_4$ - типичная апротонная кислота [9, 10]. В отличие от $PtCl_4$ соединения диродия(II) выступают в роли дифункциональной кислоты Льюиса. Так, например, карбоксилатные комплексы $Rh(II)$ образуют молекулы $Rh_2(O_2CCH_3)_4(L)_2$ и поэтому могут использоваться как строительные блоки в супрамолекулярных структурах [11, 12]. В связи с этим нами исследовано взаимодействие тетрахлорида платины и карбоксилата диродия(II) с каликс[4]резорцином, модифицированным группой $Ar-P(O)(OEt)_2$ в ацетоне [13]:



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 H_3PO_4 . Спектры ИК 600-200 cm^{-1} - Фурье-спектрометр UFS 113-V; 4000-450 cm^{-1} - Фурье-спектрометр Vector 22 «Bruker». Спектры КР 400-100 cm^{-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 °С, скорость нагрева 10 °С 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) и $PtCl_4$ (соединение 2) получены согласно [14, 15]; идентифицировали по данным рентгенофлуоресцентного и элементного анализов, ИК и КР спектроскопии; L получен согласно [5, 13]. Растворители очищали по стандартным методикам [16].

Методика комплексообразования 1 с L. 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 50-55 °С. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок отфильтровывали, отмывали от примесей этанолом 3x5 мл. Сушили в вакууме 40 °С (0,06 T_{top}) над Al_2O_3 до постоянной массы. Расчет исходных веществ для синтеза, выход конечных продуктов приведен для L: 1 = 1: 2.

Октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидроксид-2,8,14,20-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфо-ил)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-додека-ен)тетрародий(II) или соединение 3 светло-коричневого цвета: выход 0,150 г (~60 %); $T_{пл(разл)}=235^{\circ}\text{C}$; растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): C 49,50; H 5,20; P 6,25; Rh 10,50. $\text{C}_{84}\text{H}_{104}\text{O}_{36}\text{P}_4\text{Rh}_4$; вычислено (%): C 49,95; H 5,15; P 6,14; Rh 10,21.

Методика комплексообразования 2 с L. В атмосфере аргона к раствору 0,0175 ммоль лиганда в ацетоне при перемешивании прикапывали раствор 0,03 ммоль соединения 1. Реакционная смесь перемешивалась 7 часов при 50-55 $^{\circ}\text{C}$. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок отфильтровывали, отмывали от примесей этанолом 3x5 мл. Сушили в вакууме 40 $^{\circ}\text{C}$ (0,06 $T_{\text{торр}}$) над Al_2O_3 до постоянной массы. Расчет исходных веществ для синтеза, выход конечных продуктов приведен для L: 1 = 1: 2.

Гексахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрок-си-2,8,14,20-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)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 темно-коричневого цвета: выход 0,030 г (~55 %); $T_{пл(разл)}=371^{\circ}\text{C}$; растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): C 41,50; H 4,50; Cl 11,00; P 6,50; Pt 20,00. $\text{C}_{68}\text{H}_{80}\text{Cl}_6\text{O}_{20}\text{P}_4\text{Pt}_2$; вычислено (%): C 42,00; H 4,12; Cl 10,96; P 6,38; Pt 20,07.

Кондуктометрические измерения электропроводности растворов комплексов 3, 4 в DMSO соответственно имеют 155, 157 μS (абсолютный DMSO 152 μS), что указывает на неионный характер соединений. Исследования методом ЭПР не фиксирует парамагнитных продуктов в соединениях 3, 4, что свидетельствует о диамагнитном характере.

Результаты и обсуждение

Соединение L находится в конформации «конус», где все четыре фосфорильные группы находятся под плоскостью, проходящей через углероды метиновых групп (ссс-изомер) [5]. Образование комплексных соединений, в которых в качестве лиганда будет выступать L, будет находится под влиянием насыщенной электронной плотности фосфорильного центра, содержащего одну $\text{P}=\text{O}$ и две $\text{P}-\text{O}$ связи. Потенциальным конкурентом в образовании координационной связи может являться фенолят-ион. Этому может способствовать характер среды, влияющий на состояние L в растворе при синтезе [17]. Известно [18], что фосфорильная связь является хорошим акцептором протонов и более чувствительна к влиянию растворителей. Поэтому растворитель должен обладать достаточной диэлектрической проницаемостью для диссоциации соли на ионы и как можно слабее сольватировать катион и анион, не создавая конкуренцию каликсрезорцину в процессе комплексообразования [19].

Комплексообразование каликс[4]резорцина L с 1. Взаимодействием L и 1 в ацетоне выделен устойчивый на воздухе продукт 3. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализа выделенных продуктов показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения

диродия(II), в которых соотношение L: Rh = 1:4. Комплекс 3 диамагнитен и его раствор неэлектропроводен, что указывает на сохранение при синтезе связи (Rh-Rh). Также на сохранение биядерной структуры и связи (Rh-Rh) в продукте 3 (раствор в DMSO) указывает поглощение, наблюдаемое в видимой области ЭСП с $\lambda_{\text{max}} \sim 560$ нм [$\pi^*(\text{Rh}) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh})$] и с $\lambda_{\text{max}} \sim 430$ нм [$\pi^*(\text{Rh}) \rightarrow \delta^*(\text{Rh})$]. Полосы переноса заряда лиганд-металл (ПЗЛМ) сдвинуты в видимую область и маскируются полосами d-d переходов. Каликсрезорциновая структура представлена в ЭСП полосой при $\lambda_{\text{max}} \sim 290$ нм. Также наблюдаются полосы в области 230-260 нм, связанные как с поглощением ароматических фрагментов макроцикла, так и с поглощением переноса заряда металл-лиганд. ЭСП L содержит полосы бензольного поглощения, связанные с переходами π -электронов с $\lambda_{\text{max}} \sim 221, 233, 237, 241, 266$ и полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 284, 288$ нм, указывающие на тетрамерную каликсрезорциновую структуру [6, 20-27]. Спектры ЯМР ^1H продукта 3 (D_6 -DMSO) содержат все сигналы L с немного измененными химическими сдвигами и сигналы протонов ацетатных групп [5, 13].

Известно, что атомы родия соединения 1 могут образовывать связи по кислороду фосфорильной группы [28, 29]. Участие кислорода фосфорильной группы в координации подтверждается данными ЯМР ^{31}P спектроскопии. В спектре ЯМР ^{31}P продукта 3 наблюдается один резонансный сигнал фосфора в области $\delta\text{P}=18,02$ м.д. ($\delta\text{P}_L=20,98$ м.д.), смещенный в сильное поле по сравнению с L на 2,96 м.д. Отсутствие сигналов L в спектрах ЯМР ^{31}P продукта 3 указывает на эквивалентность и участие в комплексообразовании всех четырех фосфорильных групп макроцикла с образованием связи одного типа [30].

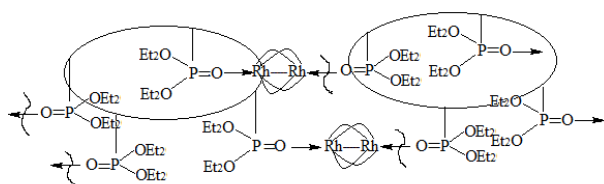
В ИК спектрах полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{Rh}-\text{O}-\text{P}=\text{O}$ для фосфорильных групп наблюдаются ~ 440 cm^{-1} [28, 31]. Полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{Rh}-\text{O}$, характерные для ацетатных групп, наблюдаются в спектре поглощения ниже 400 cm^{-1} : $\nu_{\text{AS}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 348$ cm^{-1} , $\nu_{\text{S}}(\text{Rh}-\text{O}) \sim 358, 378$ cm^{-1} [32]. Валентные и деформационные колебания мостиковых ацетатных групп, проявляющиеся в области 1300-1600 cm^{-1} , могут накладываться на скелетные колебания ароматических связей $\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$. Следует отметить, что все полосы в этой области имеют асимметричные размытые контуры с незначительным расщеплением, свидетельствующее о наложении колебаний $\nu_{\text{AS}}(\text{CCO})$ $\nu_{\text{S}}(\text{CCO})$ мостиковых ацетатных групп на $\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$, поскольку все эти колебания в ИК спектрах проявляются в виде интенсивных синглетных полос. Полосы поглощения $\nu_{\text{AS}}(\text{COO})$ наблюдаются совместно с $\nu(\text{CC})_{\text{AR}}$ при $\sim 1593, 1558, 1511$ cm^{-1} ; $\nu_{\text{S}}(\text{COO})$ наблюдаются совместно с $\delta(\text{CH}_2)$ и $\nu(\text{P}-\text{Ar})$ при $\sim 1455, 1407$ cm^{-1} [18, 25, 32, 33, 34]. Колебания $\nu(\text{Rh}-\text{Rh})$ для биядерных комплексов родия с ацетатными мостиками согласно расчету

Таблица 1 – Отнесение основных колебательных частот в ИК спектрах **L**, **3**, **4**

отнесение	L	3	4
$\nu(\text{O-H})$.	3633,3512,3329,3188	3196.	3370
$\nu(\text{CH})_{\text{Ph}}$.	3050.	-	-
$\{\nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}\}$.	2923,2854.	2727	2854
$\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$	1618,1601,1503	1602,1593,1511	1602,
$\nu_{\text{AS}}(\text{CCO})$		1558	-
$\nu_{\text{S}}(\text{CCO})$		1455	-
$\{\delta(\text{CH})_{\text{CH}}+\nu(\text{P-Ph})+\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}\}$.	1403,1335,1290.	1407	1335,1290
$\nu(\text{P=O})$.	1209.	1215.	1189
$\nu(\text{P-O-C}_2\text{H}_5)+\delta[\text{Ph}(\text{P})], \delta(\text{Ph}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}},$ $\nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}, \nu(\text{C}_{\text{Ph}}\text{O}), \nu(\text{CC})\}$.	1176,1157,1132.	1162,1157,1130.	1176,1163,1157.
$\{\delta[\text{Ph}(\text{P})]+\delta(\text{Ph}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{C}_{\text{Ph}}\text{O}),$ $\nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}, \nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$.	1110, 1083,1040, 1016, 998, 961, 926.	1095,1049,1018, 975.	1083,1019,975
$\{\delta(\text{Ph}), \nu(\text{COC}), \nu(\text{CC})\}$.	844.	844.	847.
$\{\nu(\text{P-CPh})+\delta(\text{Ph})\}$.	804,777,693.	795,767,721,693.	800,722,710.
$\{\delta(\text{CCC})_{\text{Ph}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ph}}+\delta(\text{PC}_{\text{Ph}})+(\text{PhPO}) +$ $\delta(\text{CPO})\}$.	635,603,562,538,476.	634,603,564,476.	600,568,470
$\nu(\text{Rh-O}_{\text{P=O}})$		440	
$\nu_{\text{AS}}(\text{Rh-O})$		348	
$\nu_{\text{S}}(\text{Rh-O})$		358, 378	
$\nu(\text{Rh-Rh})$		349,318	
$\nu(\text{Pt-O}_{\text{P=O}})$			413
$\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$			389,348.
$\nu(\text{Pt}\mu\text{Cl})$			280.

наблюдаются в спектре комбинационного рассеяния (КР) в области $300\text{--}350\text{ см}^{-1}$ [27]. В спектре КР фиксируются линии средней интенсивности, принадлежащие $\nu(\text{Rh-Rh}) \sim 349, 318\text{ см}^{-1}$. Таким образом, все эти данные свидетельствует в пользу сохранения и вхождения в состав продукта **3** биядерной структуры типа «фонарика» со связью Rh-Rh. Следует отметить, что в спектре **3** наблюдаются полосы поглощения, свидетельствующие о присутствии в молекулах комплексных соединений каликсрезорцинового остова (табл. 1) [35, 36].

Совокупность полученных данных позволяет предположить супрамолекулярную разветвленную структуру, связанную межмолекулярно комплексами $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$, где два фосфорильных центра двух молекул **L** координируются в аксиальном положении к связи Rh-Rh биядерного комплекса:



*Комплексообразование каликс[4]резорцина **L** с 2.* Взаимодействием **L** и **2** 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 $\text{L} : \text{Pt} = 1:2$. В ЭСП **L** (раствор в DMSO) наблюдаются полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 288, 284\text{ нм}$, указывающие на наличие тетрамерной структуры и уширенная полоса бензольного поглощения в области $270\text{--}220\text{ нм}$. В ЭСП комплекса **4** (раствор в DMSO), помимо уширенных полос внутрелигандных переходов с $\lambda_{\text{max}} \sim 290, 266\text{--}220\text{ нм}$, в видимой области наблюдается полосы $d\text{-}d$ переходов с $\lambda_{\text{max}} \sim 340, 370, 450, 479, 490\text{ нм}$, характерные для октаэдрической конфигурации Pt(IV) . Кроме того, наблюдаются полосы переноса заряда с $\lambda_{\text{max}} \sim 203, 270, 295, 306\text{ нм}$ [20-23, 25, 29]. Спектры ЯМР¹H продукта **4** ($\text{D}_6\text{-DMSO}$) содержат все сигналы **L** с немного измененными химическими сдвигами [5, 13].

Участие кислорода фосфорильной группы в координации подтверждается данными ЯМР³¹P спектроскопии. В спектре ЯМР³¹P продукта **4** наблюдается один резонансный сигнал фосфора в области $\delta\text{P}=19,38\text{ м.д.}$ ($\delta\text{P}_\text{L}=20,98\text{ м.д.}$), смещенный в сильное поле по сравнению с **L** на $1,60\text{ м.д.}$. Отсутствие сигналов **L** в спектрах ЯМР³¹P продукта **4** указывает на эквивалентность и участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфорильных групп макроцикла с образованием связи одного типа и симметричном строении продукта координации. Геминальная константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) $^2J_{\text{P}=\text{O}\text{Rh}}=358\text{ Гц}$ указывает на образование комплекса Pt(IV) . Несколько пониженное значение $^2J_{\text{P}=\text{O}\text{Rh}}$ связано с образованием связи через кислород фосфорильной группы [2, 4, 10, 30, 37].

На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров **L** и **4** [4, 8-10, 18, 21-22, 25, 29, 31, 33-37]. Основными аналитическими полосами в ИК спектре для **L** являются полосы поглощения, связанные с колебаниями фосфорильной группы и ее окружения. Валентное колебание фосфорильной группы, частота которого определяется электроотрицательностью заместителей у атома фосфора, проявляется в спектре **L** в области 1209 см⁻¹ интенсивной полосой. Причем, в этой области совместно с $\nu(\text{P}=\text{O})$ наблюдаются колебания групп $\nu(\text{Ph}-\text{P}) \sim 1290, 1335 \text{ см}^{-1}$ и конформационно зависимые колебания каликс-резорциновой матрицы совместно с колебаниями $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5) \sim 1176 \text{ см}^{-1}$ в виде широкой расщепленной полосы. Деформационные колебания связей $(\text{Ph}-\text{P}) \sim 1083, 1016 \text{ см}^{-1}$ проявляются совместно с колебаниями каликсерезорциновой матрицы. На частоту поглощения и интенсивность данных полос влияет процесс комплексообразования. В спектре комплекса **4** частота $\nu(\text{P}=\text{O})$ смещается в низкочастотную область на 20 см⁻¹ и приобретает значение 1189 см⁻¹, теряя интенсивность. Данный факт указывает на образование связей $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Pt}$. Полоса поглощения $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)$ смещается в низкочастотную область на 14 см⁻¹ и приобретает значение 1163 см⁻¹; полосы поглощения $\nu(\text{Ph}-\text{P})$ смещаются в высокочастотную область соответственно на 10 и 42 см⁻¹ и проявляется в виде двух синглетов разной интенсивности $\sim 1300, 1377 \text{ см}^{-1}$. Одновременно с изменением частот колебаний характеристических полос наблюдается значительное перераспределение интенсивности всех полос поглощения области 1400-1000 см⁻¹. На сохранение в **4** каликсерезорциновой структуры, соответствующей конформации «конус», указывает широкая комплексная полоса перекрывающихся колебаний в виде триплета с максимумами 1189, 1163, 1157 см⁻¹ и широкая полоса с максимумом при 847 см⁻¹. В диапазонах 800-500 см⁻¹ в спектре **L** находятся полосы, относящиеся к $\delta(\text{Ph}) \sim 804, 777 \text{ см}^{-1}$ и комплексные полосы, включающие деформационные колебания углов связей групп PhPO_2 , CPO совместно с $\delta(\text{CCC})_{\text{Ph}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ph}} \sim 562, 538 \text{ см}^{-1}$. На образование связей $\text{Pt} \leftarrow \text{O}_{\text{P}=\text{O}}$ указывает значительные изменения в положении и соотношении интенсивностей максимумов поглощения сложной полосы $\{\nu(\text{P}-\text{CPh}) + \delta(\text{Ph})\} \sim 800, 722, 710 \text{ см}^{-1}$, $\{\delta(\text{CCC})_{\text{Ph}}, \delta(\text{CCO})_{\text{Ph}} + \delta(\text{PCPh}) + (\text{PhPO}) + \delta(\text{CPO})\} \sim 600, 568 \text{ см}^{-1}$. Металл-комплексобразователь оказывает возмущающее действие на систему сопряжения лиганда, приводя к стерическому эффекту координации, что выражается в изменении углов всех связей вышеприведенных групп. Образование связей $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Pt}$ подтверждают изменения, наблюдаемые в длинноволновой области спектра. Полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{Pt} \leftarrow \text{O}_{\text{P}=\text{O}}$ для фосфорильных групп в ИК спектре наблюдаются $\sim 413 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{Pt}-\text{Cl}$ наблюдаются в спектре поглощения ниже 400 см⁻¹ уширенными совместно с колебаниями каликсерезорциновой матрицы: $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 389, 348 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Pt}\mu\text{Cl}) \sim 280 \text{ см}^{-1}$. Подобный характер колебаний связей $\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}}$ и $\text{Pt}\mu\text{Cl}$ указывает на транс-конфигурацию

координационного узла. Частоты $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$ фиксируются в виде ассиметричных комплексных полос в области 1600-1490 см⁻¹ с основным поглощением при $\sim 1602 \text{ см}^{-1}$. В ближней области спектра 2850-3000 см⁻¹ наблюдаются широкая дублетная полоса, указывающая на сохранение в неизменной форме в структуре комплекса ОН групп резорцинольных фрагментов (табл. 1).

Кривая ТГ соединения **4** имеет три характерные ступени потери массы (рис. 1, табл. 2). Наибольшая потеря массы наблюдается в интервале 25÷325°C, однако кривая ТГ в этой области не имеет явно выраженного пиков. Это объясняется наличием в структуре большого числа водородных связей, удерживаемых данное соединение.

Таблица 2 - Фазовые переходы 4

интервал, °C	Пики ДСК, °C	Потеря массы, %	
		Найд.	Вычис.
25÷325	105 (эндо)	40,00	40,10
325÷375	371,37 (экзо)	7,50	7,46
375÷500	-	3,32	3,31
		$\Sigma 60,82$	$\Sigma 60,87$

В интервале 325÷375°C наблюдается интенсивный экзотермический эффект, связанный с термоокислительной деструкцией (плавление с разложением 371°C). Подобный вид ТГ/ДСК указывает на высокую кристалличность соединения [38].

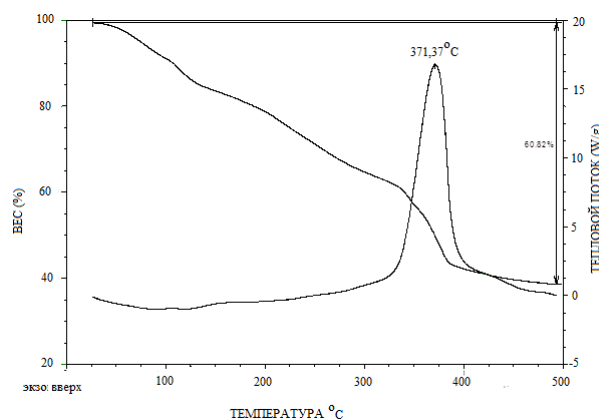


Рис. 1 - Зависимости ТГ/ДСК комплекса 4

Метод порошковой дифрактографии [39] подтверждает индивидуальность соединения **4**; сравнение дифрактограмм **L** и **4** показывает наличие интерферентных пиков различного характера, свидетельствующих об образовании устойчивого комплекса (рис. 2). В спектре **L** в области 2θ 5÷30 град наблюдается широкая интенсивная полоса. Для данной полосы вследствие комплексообразования между **L** и **2** в спектре **4** изменяется профиль, положение и интенсивность; появляются новые интерферентные пики, указывающие на высокую степень кристалличности комплексного соединения по сравнению с лигандом. Данные пики относятся к связям $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Pt}$, $\text{Pt}-\text{Cl}$. О сохранении каликсерезорциновой матрицы свидетельствует неизменность пиков в области 2θ 40÷55 град.

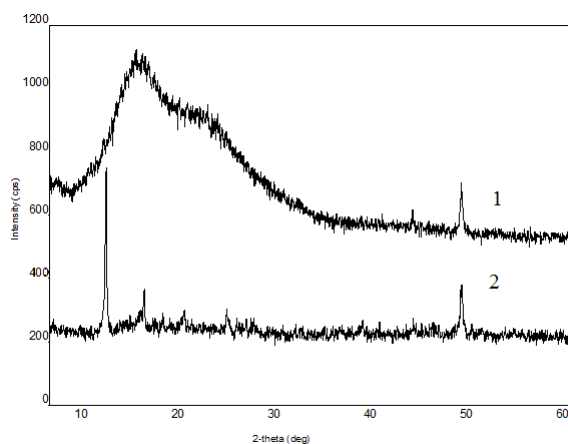
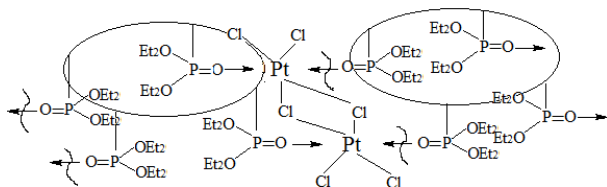


Рис. 2 – Дифрактограммы **L** - (1) и **4** - (2)

Таким образом, координационный полиэдр комплекса **4** является симметричным; его структура сшита с соседними полиэдрами хлоридными мостиками и фосфорильными центрами, образуя линейную супрамолекулярную структуру:



Заключение

Таким образом, при взаимодействии различных апротонных кислот с **L** в ацетоне разложения диэтоксифосфорильных групп лиганда не происходит. Реакция протекает по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов атома кислорода фосфорильной группы с сохранением степени окисления диридия (II) и 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. J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach, Second Edition*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006. 507p.
2. А.Т. Телешев. Дисс. докт. хим. наук, Московский педагогический государственный университет, Москва, 2009. 446 с.
3. S. Alexander, V. Udayakumar, V. Gayathri, *Transition Met. Chem.*, **37**, 1-6 (2012)
4. J.I.V. Vlucht, *Versatile phosphorus ligands: synthesis, coordination chemistry and catalysis*, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2003. 156 p.
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. 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).
7. 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).

8. Е.В. Гусева, В.К. Половняк, Г.В. Егоров, А.В. Соколова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **5**, 27-35 (2010).
9. S.A Cotton, *Chemistry of Precious Metals*. Blackie Academic and Professional, London -Weinheim-New York-Tokyo-Melbourne-Madras, 1997. 396 p.
10. Ю.Н. Кукушкин, *Реакционная способность координационных соединений*. Химия, Ленинград, 1987. 288 с.
11. N. C. Fletche, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **101**, 253-293 (2005).
12. Е.В. Гусева, Д.Т. Каримова, *ЖОХ*, **78**, 1, 154-155 (2008).
13. А.А. Наумова. Дисс. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2008. 145 с.
14. Пат. РФ 2182576 (2002).
15. И.И. Черняев, *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы*. Наука, Москва, 1964. 339 с.
16. Л. Физер, М. Физер, *Реагенты для органического синтеза*. Мир, Москва, 1970. Т. 2, 478 с.
17. Ю.И. Сальников, Г.А. Боос, И.С. Рыжкина, А.Р. Бурилов, Т.Н. Паширова, А.С. Газизов, *ЖОХ*, **76**, 2, 219-223.
18. Л. Беллами, *Новые данные по ИК спектрам сложных молекул*. Мир, Москва, 1971. 318 с.
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.
25. Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская, *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии*. Высш. Школа, Москва, 1971. 264с.
26. P. Legzdins, R.W. Mitchell, G.L. Rempel, J. D. Riddick, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **3**, 3322-3326 (1970).
27. О.В. Сизова, Н.В. Иванова, *Коорд. химия*, **32**, 6, 461-467 (2006).
28. Э.Н. Юрченко, Л.С. Грачева, Л.Я. Альт, Л.А. Павлюхина, *Коорд. химия*, **7**, 6, 930-933 (1981).
29. 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).
30. Э.В. Нифантьев, Л.К. Васянина, *Спектроскопия ЯМР³¹P*. Типография Мос. гос. пед. ин-та им. В.И. Ленина, Москва, 1987. 150 с.
31. К. Накамото, *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1991. 535 с.
32. Ю.Я. Харитонов, Г.Я. Мазо, Н.А. Князева, В. сб. *Колебательные спектры в неорганической химии*. Наука, Москва, 1971. С. 314-341.
33. 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)
34. Р.Р. Шагидуллин, *Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений*. Москва, Высш. Школа, 1977, С. 355.
35. A. Kondyurin, C. Rautenberg, G. Steiner, W.D. Habicher, R. Salzer, *J. Molecular Structure*, **563-564**, 503-511 (2001).
36. 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.

37. Л.С. Грачева. Дисс. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 1978. 188 с.
38. 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).
39. Г.А. Кузнецова, *Качественный рентгенофазовый анализ: методические указания* [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.fineprint.com>, свободный. - Проверено 30.03.2013.

© **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.