

Е. В. Гусева, Е. И. Гришин, Е. Л. Гаврилова

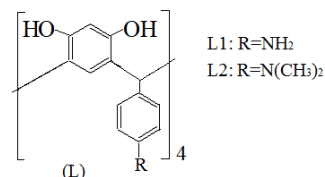
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ И $PtCl_4$

С РАЗЛИЧНЫМИ N-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАМИ

Ключевые слова: $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $PtCl_4$, N-модифицированные каликс[4]резорцины, ацетон, этанол.*Синтезированы новые комплексы $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и $PtCl_4$ с N-модифицированными лигандами, для которых по данным физико-химических методов анализов установлены состав и структура.**Keywords: $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $PtCl_4$, N-modified calix[4]rezorcines, acetone, ethanol.**There are novel complexes of $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ and $PtCl_4$ with N-modified ligands, its composition and structure established according to data of physic-chemical methods.*

Введение

Аминосодержащие каликс[4]резорцины - класс макроциклов, обладающих свойствами комплексообразователей и молекулярных рецепторов, способных самоорганизовываться в зависимости от природы растворителя в супрамолекулярные агрегаты [1, 2] и представляющих особый интерес как биомиметики [3] и биологически активные соединения [4]. Размеры и пространственная сближенность функциональных групп в супрамолекулярных системах придают ряд существенных особенностей их химическому поведению. Известно [5], что для одних и тех же аминов незначительные изменения условий комплексообразования приводит к выделению различных продуктов. Так, при взаимодействии $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и $PtCl_4$ с аминосодержащими каликс[4]резорцинами в зависимости от растворителя образуются различные по составу и строению продукты [4, 6-8], некоторые из них обладают рядом интересных свойств [4]. Важными факторами, влияющими на формирование того или иного продукта реакции комплексообразования, также являются молярное соотношение исходных веществ, природа ионов металлов и лиганда. По классификации Пирсона ионы металлов подразделяются на жесткие и мягкие кислоты. На градацию оказывает значительное влияние степень окисления иона металла. По этому признаку ионы $Pt(IV)$ и $Rh(III)$ занимают промежуточное положение. По своим свойствам ионы $Pt(IV)$ и $Rh(III)$ приближаются к акцепторам класса «а» или «жестким кислотам» и образует достаточно прочные комплексы как с участием OH -ионов и, следовательно, с фрагментами типа $(-ORO-)$, $(-ROH)$, так и с аминами. Однако $Pt(IV)$ будет проявлять свойства жесткой кислоты в большей степени, чем $Rh(III)$. По свойствам $PtCl_4$ - типичная апротонная кислота, участвующая в реакциях присоединения по механизму нуклеофильного присоединения. В отличие от $PtCl_4$ для соединения $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ характерны реакции по механизму нуклеофильного замещения S_N1 [9-13]. С целью изучения влияния различных факторов (природы растворителя, иона металла и лиганда) на процессы комплексообразования нами было исследовано взаимодействие $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и $PtCl_4$ с каликс[4]резорцинами, модифицированными по нижнему ободу молекулы фрагментами $\{-C_6H_4NH_2\}$ или $\{-C_6H_4N(CH_3)_2\}$ [14-16].



Процессы изучались в растворителях с неодинаковыми сольтивирующими свойствами (ацетон, этанол) и различной устойчивостью к соединениям с кислотными свойствами, таким, как кислоты Льюиса [17, 18].

Экспериментальная часть

В работе использовали $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (соединение 1) квалификации «ч.д.а.»; $PtCl_4$ (соединение 2) получали согласно [19], идентифицировали по данным рентгенофлуоресцентного и элементного анализов, ИК спектроскопии. Растворители очищали по стандартным методикам [20]. Расчет исходных веществ для синтеза, выход конечных продуктов приведен для $L1$: 1 (2) = 1: 4 и ($L2$): 1 (2) = 1: 4.

Спектры ЯМР¹H регистрировали на приборе «Bruker MSL-400» (400,13 МГц), относительно сигналов остаточных протонов растворителя (¹H). Спектры ИК 600-200 см⁻¹ - Фурье-спектрометр UFS 113-V; 4000-450 см⁻¹ - Фурье-спектрометр Vector 22 «Bruker». Электронные спектры (ЭСП) 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, Rh - автоматический CHN-анализатор «Carlo Erba», спектрометр СУР-02 РЕНОМ Ф1, 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).

Синтез продукта 3 в ацетоне. 0,04 г 1 растворяли в ацетоне (~20 мл), одновременно пропуская через раствор (30 мин.) аргон (цвет раствора вишневый). Затем в аргоне и перемешивании добавили суспензию 0,01 г $L1$ в ацетоне (~20 мл), цвет раствора переходил в малиновый. Перемешивали в течение 60 мин при

температуре 50-55°C; выпал мелкодисперсный осадок черного цвета. Полученный осадок отфильтровали, отмыли от примесей этанолом Сушили в вакууме 40°C (0,06 T_{торр}) над Al₂O₃ до постоянной массы - октахлоро{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетракис(4-иминодиметил)фе-нил-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)}диродий(III) или соединение 3 черного цвета: выход 0,09 г (~51 %); T_{пл} = 318°C (T_{разл} = 426°C). Найдено (%): C 51,13; H 3,99; Cl 18,91; N 3,73; Rh 13,72. C₆₄H₆₀Cl₈O₈N₄Rh₂; вычислено (%): C 51,13; H 3,99; Cl 18,91; N 3,73; Rh 13,72.

Синтез продукта 4 в ацетоне. 0,04 г 1 растворяли в ацетоне (~20 мл), одновременно пропуская через раствор (30 мин.) аргон (цвет раствора коричневый). Затем в аргоне и перемешивании добавили суспензию 0,01 г L1 в ацетоне (~20 мл), цвет раствор переходил в малиновый. Перемешивали в течение 60 мин при температуре 50-55°C; выпал мелкодисперсный осадок черного цвета. Полученный осадок отфильтровали, отмыли от примесей этанолом. Сушили в вакууме 40°C (0,06 T_{торр}) над Al₂O₃ до постоянной массы - октахлоро{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14, 20-тетракис(4-иминодиметил)фе-нил-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 черного цвета: выход 0,075 г (~38 %); T_{пл (разл)} = 364°C. Найдено (%): C 45,55; H 3,56; Cl 16,85; N 3,32; Pt 23,13. C₆₄H₆₀Cl₈O₈N₄Pt₂; вычислено (%): C 45,55; H 3,56; Cl 16,85; N 3,32; Pt 23,13.

Продукты 3а, 4а получали аналогично продуктам 3, 4, но в этаноле. При синтезе комплексов 3 и 4 в этаноле перехода окраски в ярко-малиновый цвет при добавлении лиганда не происходило; при добавлении этанольного раствора L1 цвет раствора переходил в коричневый с дальнейшим выпадением осадков черного цвета.

Соединение 3а или додекахлоро{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетракис(4-амино)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(III): выход 0,015 г (~40 %); T_{пл} = 188°C (T_{разл} = 215°C); найдено (%): C 36,92; H 2,60; Cl 25,21; N 3,31; Rh 24,38 (C₅₂H₄₄Cl₁₂O₈N₄Rh₄); вычислено (%): C 36,92; H 2,60; Cl 25,21; N 3,31; Rh 24,38.

Соединение 4а или додекахлоро{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетракис(4-амино)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)}тетраплатина(IV): выход 0,09 г (~51 %); T_{пл} = 195°C (T_{разл} = 210°C); найдено (%): C 30,32; H 2,14; Cl 20,70; N 2,72; Pt 37,90; (C₅₂H₄₄Cl₁₂O₈N₄Pt₄); вычислено (%): C 30,32; H 2,14; Cl 20,70; N 2,72; Pt 37,90.

Синтез продуктов 5, 6 проводили в этаноле аналогично синтезам предыдущих продуктов (3а, 4а). При синтезе комплексов 5 и 6 в этаноле наблюдался переход окраски при добавлении раствора L2 синего цвета в коричневую с дальнейшим выпадением мелкодисперсных осадков черного цвета соответственно с T_{пл} = 324°C (соединение 5 –

C₆₀H₇₆Cl₈O₁₆N₄Rh₄) и T_{пл} = 359°C (соединение 6 – C₆₀H₆₀Cl₁₆O₈N₄Pt₄).

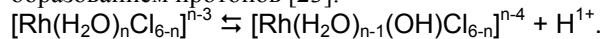
Исследования методом ЭПР не фиксирует парамагнитных продуктов в соединениях 3, 4, 3а, 4а, 5, 6, что свидетельствует о диамагнитном характере. Кондуктометрические измерения электропроводности растворов комплексов 3, 4, 3а, 4а, 5, 6 в DMSO соответственно имеют 160, 153, 165, 158, 150, 160 μS (абсолютный DMSO 152 μS), что указывает на неионный характер соединений. Продукты 3, 4, 3а, 4а, 5, 6 растворяются частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в воде, DMSO и DMF.

Результаты и обсуждение

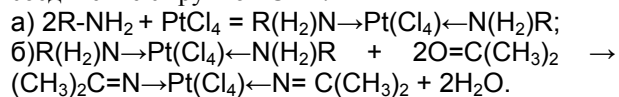
Комплексообразование каликс[4]резорцина L1 с 1 и 2. Каликс[4]резорцин L1 находится в конформации «кресло». Для аминокфрагментов наблюдается транс-конфигурация по отношению к плоскости, где проходят углероды метиновых групп: два фрагмента {–C₆H₄NH₂} расположены над плоскостью, проходящей через углероды метиновых групп, а два других – под плоскостью (с_т-изомер) [21]. Аминогруппы, входящие в состав (L1), можно отнести к первичным аминам [18].

Молекулы растворителя в зависимости от их свойств могут быть сорбированы каликс[4]резорцином [22]. С молекулами растворителя активно взаимодействуют катионы металлов и атомы донорных центров каликс[4]резорцинов. Известно [19], что многие вещества, имеющие группы NH₂, конденсируются с карбонильными соединениями, образуя воду и производные, содержащие группу C=N: R-NH₂ + O=C(CH₃)₂ → R-N=C(CH₃)₂ + H₂O.

Для этих реакций требуется кислый катализатор. Данную функцию выполняет соединение 1, которое в нейтральных и кислых средах диссоциирует с образованием протонов [23]:



При растворении соединения 2 в ацетоне протонов не образуется и поэтому можно отметить вероятность другого пути, описанного в [9]. В этом случае происходит образование аминоккомплекса иона металла, который при конденсации с ацетоном и выделением воды, образует также аналогичное соединение с группой C=N:



Можно отметить, что в спектрах ИК должны наблюдаться вместо частот аминокгрупп характерные частоты связей иминогруппы C=N и связи метильной группы CH₃; в электронном спектре поглощения (ЭСП) связь C=N также дает сильную и широкую полосу в области 230-250 нм [24, 25]. Следует отметить, что вероятность второго пути для соединения 2 также возможна.

Можно отметить еще одну отличительную особенность взаимодействия L1 с 1 и 2. Для изучения процесса комплексообразования использовалась как солевая структура соединения L1, так и переведенная в несольевую структуру

форма L1 со свободной аминогруппой путем обработки гидрокарбонатом натрия в спиртовой среде [14-16]. Однако данный факт не влиял на состав и структуру образующихся комплексных соединений: в ИК спектре полос связи H-Cl или C-Cl не обнаруживается. Поскольку солевая структура при растворении в любых растворителях разлагается с выделением первичного амина и галогеноводорода [18].

Взаимодействием L1 с 1 или L1 с 2 в ацетоне выделены соответственно устойчивые продукты 3 и 4. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализов 3 и 4 показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения родия(III) или платины(IV), в которых соотношение L1: металл = 1:2. На процесс комплексобразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ЭСП, ИКС, СКР, ЯМР¹H соединений L1, 1, 3 и L1, 2, 4.

ЭСП L1 в воде содержит уширенную полосу бензольного поглощения в области 204-270 нм, связанную с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп и широкую полосу, указывающую на присутствие тетрамерной структуры с $\lambda_{\max} \sim 280, 288$ нм. В ЭСП соединения 1 в воде наблюдается сглаженная полоса с $\lambda_{\max} \sim 506$ нм, указывающая на его полиядерную структуру. Остальные пики интерферируют, образуя уширенное плечо, начинающееся от $\lambda_{\max} \sim 430$ нм с гиперболически возрастающей интенсивностью по мере уменьшения длины волны.

В ЭСП продукта 3 (DMSO) полосы поглощения для тетрамерной структуры кроме небольшого гипсохромного сдвига претерпевают значительные изменения в соотношении интенсивностей и наблюдаются одной уширенной полосой с $\lambda_{\max} \sim 279$ нм. Полосы бензольного поглощения испытывают гиперхромный сдвиг ($\lambda_{\max} \sim 220-260$ нм), связанный с появлением поглощения связей C=N, для которых характерны переходы $n \rightarrow \pi^*$. Наряду с полосами поглощения, характеризующими $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы во фрагментах координированного L1, в спектре 3 появляется расщепленная на триплет полоса d-d переходов, что свидетельствует о понижении симметрии и, следовательно, замещении части лигандов в исходном комплексе родия(III). Характер расщепления указывает на низкоспиновую шестикординированную конфигурацию Rh(III) с $\lambda_{\max} \sim 400, 450, 470$ нм. В области 300-360 нм наблюдаются уширенные полосы переноса зарядов.

В ЭСП продукта 4 (DMSO) наряду с полосами поглощения внутрилигандных переходов для тетрамерной структуры, испытывающих небольшой гипсохромный сдвиг ($\lambda_{\max} \sim 279$ нм), наблюдаются новые малоинтенсивные полосы поглощения ($\lambda_{\max} \sim 500, 520$ нм), обусловленные электронными переходами за счет заполнения вакантных орбиталей иона платины несвязанными электронными парами атомов азота лиганда. Полосы бензольного поглощения значительно уширяются, испытывая гиперхромный эффект, что объясняется наличием в структуре фрагментов со связями C=N. В ЭСП соединения 2 в воде идентифицируется лишь пик в области $\lambda_{\max} \sim 460$ нм, который образует уширенное плечо от $\lambda_{\max} \sim 380$

нм с гиперболически возрастающей интенсивностью по мере уменьшения длины волны. Интенсивное поглощение ниже $\lambda_{\max} \sim 300$ нм не позволяет выявить максимумы поглощения в УФ области, что объясняется сольватацией ионов платины. Таким образом, значительные изменения в интенсивности, в положениях полос поглощения d-d переходов и внутрилигандных переходов в 3 и 4 указывают на то, что металлы-комплексобразователи оказывают возмущающее действие на систему сопряжения L1, приводя к возникновению стерического эффекта координации [1, 4, 6-8, 13, 23-28].

Спектры ЯМР¹H продуктов 3, 4 (DMSO-d₆) содержат все конформационно-зависимые сигналы L1 с немного измененными химическими сдвигами, указывающие на сохранение конформации «кресло» и конфигурации cttt-изомера [14-16]. Кроме того, наблюдается появление сигналов для протонов нового фрагмента -N=C(CH₃)₂: $\Delta\delta \sim 0,89-0,96$ м.д для 3 и 4 [24, 25, 28, 29].

Сведения по изменениям основных аналитических полос в ИКС соединений L1, 3, 4 представлены в таблице 1. Аминомодифицированные каликс[4]резорцины характеризуются наличием сильных внутримолекулярных водородных связей (ВВС) ОН...N и межмолекулярных связей (МВС). Основными аналитическими полосами в спектре для L1 являются полосы поглощения, которые связаны с колебаниями фрагментов {-C₆H₄NH₂} и гидроксогрупп резорциновых фрагментов. В L1 колебания $\nu_{AS}(NH) \sim 3480$ см⁻¹ и $\nu_S(NH) \sim 3390$ см⁻¹ наблюдаются совместно с валентными колебаниями связи $\nu(OH) \sim 3544, 3350, 3168$ см⁻¹ в виде широкой зоны поглощения сложного контура с расщеплением, характерная форма и положение которой соответствует наличию, как свободных, так и ассоциированных гидрокси- и аминогрупп, связанных системой МВС, ВВС. В области 1600-1500 см⁻¹ совместно с $\nu(CC)_{AR}$ проявляются $\delta_{AS}(NH_2)$ и $\delta_S(NH_2)$ в виде двух интенсивных ассиметричных полос с основным поглощением $\sim 1617, 1600$ см⁻¹ и $\sim 1520, 1505$ см⁻¹ и небольшой полосой при 1553 см⁻¹. В области 1360-1200 см⁻¹ в виде мультиплетной полосы средней интенсивности проявляются совместно колебания связей аминогрупп и резорциновых фрагментов $\{\delta(CH), \nu(CO)\} \sim 1284, 1254$ см⁻¹ и $\nu(CN) \sim 1240, 1214$ см⁻¹. В области 1200-750 см⁻¹ проявляется комплекс колебаний, связанный с различными группами атомов каликсрезорциновой структуры и групп NH₂ (табл. 1), изменения колебаний которых указывает на стерический эффект координации. Причем, для cttt-изомера в области 1180-1140 см⁻¹ наблюдается дублетная полоса $\sim 1181, 1157$ см⁻¹ с более интенсивной низкочастотной компонентой и два максимума поглощения $\sim 847, 822$ см⁻¹, где высокочастотная компонента имеет ассиметричный контур с перегибом ~ 840 см⁻¹. В интервале 500-650 см⁻¹ наблюдается ряд частот деформационных колебаний углов связей $\delta(CCC)_{AR} \sim 613, 594, 575, 527$ см⁻¹. На образования комплексных соединений указывают изменения, выражающиеся в перерас-

пределении интенсивностей, смещении или появлении новых полос. Однако наибольшие изменения испытывают основные аналитические частоты, связанные с колебаниями групп $\{-C_6H_4NH_2\}$ и гидро-ксогрупп резорциновых фрагментов. Широкий сложный контур полосы поглощения в области $4000-3100\text{ см}^{-1}$ значительно сглаживается. Основное поглощение

наблюдается в виде двух широких полос в $3 \sim 3350, 3150\text{ см}^{-1}$, в $4 \sim 3360, 3170\text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что изменение поглощения в области валентных колебаний связей $O-H$ и $N-H$ указывает на изменения системы MBC и BBC, что является одним из признаков

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

отнесение	L1	3	4
$\nu(O-H)_{REZ.}$	3544,3350,3168		
$\nu(O-H)_{REZ.}, \nu(C=N)$		3350,3150	3360,3170
$\nu_{AS}(NH)$	3480	-	-
$\nu_S(NH)$	3390	-	-
$\nu(CH)_{от\ CH}, \nu(CH)_{от\ CH_3.}$		2890,2960,2870	2892,2963,2869
$\nu(CH)_{от\ CH}$	2895		
$\nu(C=O^-)$		1710	1740
$\nu(C=N)$		1670	1650
$\nu(CC)_{AR}$		1598,1510	1610,1580,1510
$\nu(CC)_{AR} + \{\delta_{AS}(NH_2), \delta_S(NH_2)\}$	1617,1600,1520,1505,1553		
$\delta_{AS}(CH_3)$		1430	1430
$\delta(CH)_{CH.}$	1410,1403	1400	1410
$\delta_S(CH_3)$		1385, 1370	1380, 1365
$[\delta(CH), \nu(CO)_{AR}]$	1284,1254	1300,1254	1284,1254
$\nu(C-N)$	1240, 1214	-	-
$[\nu(Ar), \nu(CH)_{CH}, \nu(C_{AR}-O), \delta(CH)_{AR}]$	1181, 1143.	1187,1148	1185,1151.
$[\nu(CCC)_{AR}, \nu(C-C), \nu(C_{AR}-O), \nu(CH)_{CH}, \text{плоские } \delta(CH)_{AR}, \nu(CCO)_{AR}, \delta(CH)_{AR}]$	1076,1019,998,948,929,916.		
$[\text{неплоские } \delta(CH)_{AR}, \nu(Ar), \nu(C-C)]$	847,840.	842,830	848,839.
$[\rho(CH_3, NH_2) + \text{неплоские } \delta(CH)_{AR}]$	805,791,781, 721,695,617.		
$[\delta(CCC)_{AR}, \delta(CCO)_{AR} + \text{rot}(Ar) + \text{macroscopic vibrations}]$	613,594,575, 527,463	554	560
$\nu(Rh-N)$		419	
$\nu(Rh-Cl_{term})$		328	
$\nu(Pt-N)$			411
$\nu(Pt-Cl_{term})$			333,344

комплексобразования. Новые полосы, по-видимому, относятся к валентным колебаниям связей $(O \dots HO)$ и $(C=N)$. В области $1700-1500\text{ см}^{-1}$ наблюдаются в виде сильных синглетных полос частоты $\nu(CC)_{AR} \sim 1598, 1510\text{ см}^{-1}$, $\nu(C=N) \sim 1670\text{ см}^{-1}$ - в 3 и $\nu(CC)_{AR} \sim 1610, 1580, 1510\text{ см}^{-1}$, $\nu(C=N) \sim 1650\text{ см}^{-1}$ - в 4. Также наблюдаются полосы в области $1800-1700\text{ см}^{-1}$ для $\nu(C=O^-)$ в $3 \sim 1710\text{ см}^{-1}$ и в $4 \sim 1740\text{ см}^{-1}$. В области $1400-1360\text{ см}^{-1}$ для образующегося фрагмента $N=C(CH_3)_2$ наблюдается появление новых интенсивных полос деформационных колебаний $\delta_S(CH)_{CH_3}$, $\delta_{AS}(CH)_{CH_3}$ и одновременно значительно возрастает интенсивность полосы $\nu(CH)_{CH_3}$ в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$. В области $1360-1200\text{ см}^{-1}$ наблюдаются лишь по две полосы: в 3 частота $\delta(CH)$ смещается в высокочастотную область на 16 см^{-1} и наблюдаются $\sim 1300\text{ см}^{-1}$; частота $\nu(CO) \sim 1254\text{ см}^{-1}$ своего значения не меняет, но профиль полосы становится более широкий. В 4 частоты $\delta(CH)$, $\nu(CO)$ фиксируются при $1280, 1254\text{ см}^{-1}$. Наблюдается

перераспределение интенсивностей и максимумов поглощения значений частот комплекса колебаний в областях $1200-750\text{ см}^{-1}$, указывающее, что ионы металлов при координации изменяют всю систему сопряжения L1 (табл. 1). Конформационно-зависимые колебания каликсрезорциновой матрицы, соответствующие изомеру в конформации «кресло» и конфигурации «ctt» в интервале $1200-1100\text{ см}^{-1}$ наблюдается в виде дублета и в области $870-820\text{ см}^{-1}$ в виде двух максимумов поглощения: для 3 при $1187, 1148, 842, 830\text{ см}^{-1}$ и для 4 при $1185, 1151, 848, 839\text{ см}^{-1}$. В интервале $500-650\text{ см}^{-1}$ частота деформационных колебаний углов связей $\delta(CCC)_{AR}$ проявляется узким интенсивным синглетом в области $\sim 554\text{ см}^{-1}$ для 3 и $\sim 560\text{ см}^{-1}$ для 4, что указывает на деформацию арильных фрагментов в результате координации. В области ниже 500 см^{-1} спектра продукта 3 наблюдаются новая полоса, характерная для терминальных связей $\nu(Rh-Cl_{term}) \sim 328\text{ см}^{-1}$. Данный факт указывает на мооядерный состав родийсодержащих фрагментов. Колебания

связей (Rh–N) наблюдаются в области 600-400 см⁻¹ в виде слабых, но широких полос. В длинноволновой области спектра комплекса 3 наблюдается новая полоса поглощения $\nu(\text{Rh-N}) \sim 419 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о координации Rh(III) по N(III)-донорному центру. Лиганды, содержащие донорные атомы азота, могут разрывать галогенные мостики. Координационный узел в 3 представляет собой мооядерный комплекс Rh(III), формирующийся в форме транс-изомера, т.к. в ИК спектре наблюдается одна полоса $\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$. Координационный полиэдр продукта имеет симметричное строение. Частоты $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$ для продукта 4 наблюдаются дублетной полосой $\sim 344, 333 \text{ см}^{-1}$, что указывает на неравноценность связей Pt–Cl в координационных узлах и несимметричное строение продукта координации. В области 500-400 см⁻¹ спектра 4 наблюдается новая полоса $\nu(\text{Pt-N}) \sim 411 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о координации Pt(IV) по N(III)-донорному центру. Каждый координационный узел представляет собой мооядерный комплекс Pt(IV), формирующийся в форме транс-изомера, однако имеющий несимметричное строение. Поскольку полосы $\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$ и $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$ по интенсивности сравнимы с полосами внутримолекулярных колебаний в дальней области, то это предполагает внутрисферную координацию хлорокомплексов Rh(III) и Pt(IV) по отношению к каликсрезорциновой матрице [1, 4, 6, 8, 14-16, 18, 21, 24-26, 30-35].

Метод ТГ/ДСК позволил оценить индивидуальность и термическую устойчивость комплексов 3, 4, а также оценить сорбционные свойства L1 (рис. 1, 2) [36]. На ДСК кривой нагревания образца соединения 3 от 25 до 500°C регистрируется экзотермический пик при 318,07°C, связанный с плавлением комплекса и далее переходящее в разложение (экзопик при 463,80°C), которому подвергаются нестехиометрические продукты взаимодействия родия с органическими осколками разложения L1. При анализе ТГ можно отметить, что в интервале от 25 до 185°C потеря

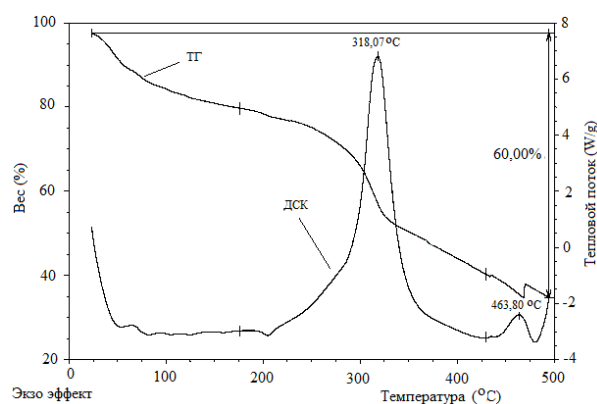


Рис. 1 - Зависимости ТГ/ДСК комплекса 3

массы небольшая (найдено 16%) и связана с удалением малых молекул, например, межкристаллитных или образующихся в результате разрыва водородных связей. Большой пик,

предваряющий плавление, указывает на значительное количество водородных связей и на *сшитую* структуру комплекса. Основная потеря массы наблюдается в интервале 185-426°C (найдено 16%). В интервале ниже 426°C потеря массы незначительна (найдено 6%) и связана с переходами с образованием новых фаз при разложении нестехиометрических продуктов родия с осколками лигандов. Общая потеря массы - найдено 60,00%; вычислено 60,00%.

Кривая ТГ соединения 4 имеет две ступени потери массы в интервале 0÷500°C. В интервале 0÷225°C потеря массы незначительна (найдено 2,00%) и связана, вероятно, с разрывом водородных связей и удалением малых молекул. Основная потеря массы наблюдается в области 225÷500°C (найдено 8,81%). На ДСК кривой нагревания образца соединения 4 от 225 до 500°C регистрируется экзотермический пик при 363,76°C, связанный с плавлением и разложением комплекса. Таким образом, комплекс плавится с разложением при 363,76°C. Общая потеря массы - найдено 10,81%; вычислено 10,81%.

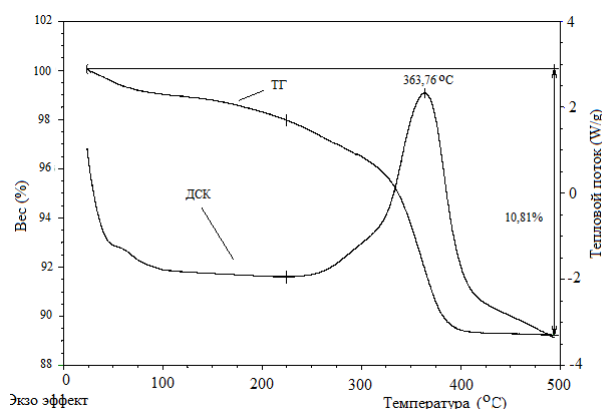
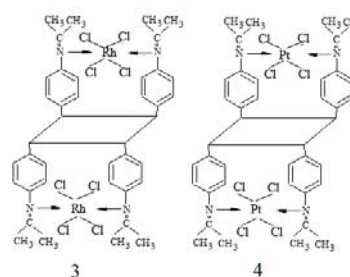


Рис. 2 - Зависимости ТГ/ДСК комплекса 4

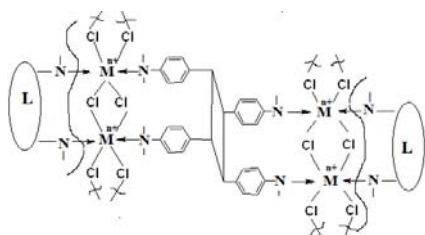
Таким образом, комплексы 3 и 4 представляют разветвленную супрамолекулярную структуру, сшитую водородными связями. Структурной единицей комплексов 3 и 4 является молекула L1 с группами $\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}$, в которой хлорокомплексы Rh(III) и Pt(IV) внутримолекулярно связаны с N(III)-донорными центрами L1:



Взаимодействием L1 с 1 или L1 с 2 в этаноле выделены соответственно устойчивые продукты 3а и 4а. Однако сравнительное изучение ЭСП, ИКС, СКР, ЯМР¹H соединений L1, 3, 4, 3а и

4a показало, что в продуктах 3a и 4a функциональные группы не подвергаются химической модификации. По результатам элементного и рентгенофлуоресцентного анализов образуются комплексные соединения родия(III) или платины(IV), в которых соотношение L1: металл = 1: 2. В ЭСП 3a и 4a наблюдаются уширенные полосы тетрамерной структуры. Хлорокомплексы Rh(III) и Pt(IV) имеют полиядерную структуру в продуктах, поскольку в области 500-400 нм наблюдается лишь одна отчетливая полоса поглощения. Спектры ЯМР¹H продуктов 3, 4 (DMSO-d₆) содержат все конформационно-зависимые сигналы L1 с немного измененными химическими сдвигами, указывающие на сохранение конформации «кресло» и конфигурации ctt-изомера. В результате комплексообразования наибольшие изменения испытывают частоты валентных колебаний донорных групп, принимающих участие в комплексообразовании. Широкий сложный контур полосы поглощения, которая включает $\nu(\text{OH})$, $\nu_{\text{AS}}(\text{NH})$, $\nu_{\text{S}}(\text{NH})$ сглаживается, основное поглощение наблюдается при 3400, 3220 см⁻¹ и 3405, 3225 см⁻¹ для 3a и 4a соответственно. Колебания связей $\nu(\text{CC})_{\text{AR}}$, $\delta_{\text{AS}}(\text{NH}_2)$ и $\delta_{\text{S}}(\text{NH}_2)$ проявляются в области 1607, 1507 см⁻¹ и 1610, 1515 см⁻¹ для 3a и 4a соответственно. Обычно координация по N(III) приводит к понижению частоты скелетных колебаний связей $\nu(\text{C-N})$. В спектре соединений 3a, 4a исчезает длинноволновая полоса поглощения скелетных колебаний связи $\nu(\text{C-N})$ и наблюдается только одна полоса поглощения в области ~1207-1200 см⁻¹ с более низкой частотой колебания по отношению к исходному лиганду L1. В интервале 500-650 см⁻¹ частота деформационных колебаний углов связей $\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}$ проявляется в области ~555 см⁻¹, что указывает на деформацию арильных фрагментов в результате координации. Колебания связей $\nu(\text{Rh-N})$ и $\nu(\text{Pt-N})$ проявляются соответственно ~415 см⁻¹ и 419 см⁻¹. Данные факты указывают на участие в координации всех четырех азотсодержащих групп с образованием связей Rh-N, Pt-N. Полосы поглощения при 340, 329 см⁻¹ относятся к $\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$; при 282, 252 см⁻¹ - к $\nu(\text{Rh-}\mu\text{-Cl})$. Частоты $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$ наблюдаются при 344, 332 см⁻¹; $\nu(\text{Pt-}\mu\text{-Cl})$ - при 285, 260 см⁻¹ [1, 4, 6-8, 13-16, 18, 21, 23-35].

Мы полагаем, что комплекс 3a или 4a представляют собой супрамолекулярную структуру, в которой атомы азота четырех аминоарильных групп координируются с двумя атомами родия или платины, связанными в полимерные цепочки хлоридными мостиками:



Комплексообразование каликс[4]резорцина L2 с 1 и 2. Каликс[4]резорцин L2 находится в конформации «конус». Для аминоксенофоров наблюдается цис-конфигурация по отношению к плоскости, где проходят углероды метиновых групп: четыре фрагмента $\{-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\}$ расположены под плоскостью, проходящей через углероды метиновых групп (гссс-изомер) [21]. Аминогруппы, входящие в состав L2, можно отнести к третичным аминам [18]. Взаимодействие L2 с 1 или L2 с 2 в ацетоне не наблюдается, что, по-видимому, объясняется стерическими факторами и состоянием лиганда в растворе при синтезе. В ацетоне, по-видимому, соединение L2 представляет собой мицелярную систему, внешняя сфера которой образована гидроксильными группами, что делает атом азота аминотетраметильных групп недоступным для координации. Немаловажное влияние на процессы комплексообразования оказывает растворитель и амфифильность каликсрезорцинов. Гидрофильной частью каликсрезорцинов являются гидроксигруппы резорцинольных колец на верхнем ободке или «голова», гидрофобной - арильные радикалы на нижнем ободке молекулы или «хвост». Выбор ацетона в качестве растворителя приводит к образованию мицелярных ассоциатов «голова к голове» с помощью гидроксигрупп резорцинольных колец. Поэтому взаимодействие в ацетоне не наблюдается. Взаимодействием L2 с 1 или L2 с 2 в этаноле выделены устойчивые продукты 5 и 6 соответственно. ЭСП L2 в воде содержит уширенную полосу бензольного поглощения в области 200-260 нм с $\lambda_{\text{max}} \sim 246$ нм, связанную с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп и широкую полосу, указывающую на присутствие тетрамерной структуры с $\lambda_{\text{max}} \sim 288$ нм. Наблюдаются широкие малоинтенсивные полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 380, 488$ нм, связанные с аукохромными группами. Следует отметить, что все полосы интерферируют, образуя уширенное плечо, начинающееся от $\lambda_{\text{max}} \sim 300$ нм с гиперболически возрастающей интенсивностью по мере уменьшения длины волны. В ЭСП продукта 5 в воде полосы, наблюдаемые при 380, 488 нм, испытывают значительный гиперхромный эффект и гипсохромное смещение и наблюдаются ~368, 470 нм, являясь, по-видимому, полосами переноса заряда. Кроме того, появляется интенсивная полоса ~500-510 нм, обусловленная электронными переходами за счет заполнения вакантных орбиталей иона родия несвязанными электронными парами функциональных групп лиганда. Подобный характер поглощения указывает на полиядерную структуру в 5. В ЭСП продукта 6 в воде полосы в видимой области испытывают батохромное смещение и гиперхромный эффект и наблюдаются ~376, 492 нм. Полосы бензольного поглощения и тетрамерной структуры не смещаются, но испытывают значительный гиперхромный эффект. Кроме того, появляются новые полосы ~500-520 нм, обусловленные d-d переходами. Данные факты указывают, что металлы-комплексообразователи оказывают возмущающее действие на систему

сопряжения L1, приводя к возникновению стерического эффекта координации и образование комплексных соединений. Спектры ЯМР¹H продуктов 5, 6 (DMSO-d₆) содержат все конформационно-зависимые сигналы L2 с немного измененными химическими сдвигами, указывающие на сохранение конформации «конус» и конфигурации гссс-изомера. В ИК спектрах продуктов 5 и 6 наблюдается следующие изменения для основных аналитических полос лиганда L2. Интенсивность частот $\nu(\text{OH})_{\text{REZ}}$ значительно возрастает, что указывает на вхождение иона металла в структуру лиганда и связано с увеличением числа водородных связей. Однако скелетные колебания связей (C–N), наблюдаемые в L2 при $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ в виде синглетной полосы и при $\sim 1090 \text{ см}^{-1}$ как высокочастотная компонента мультиплетной полосы не изменяются. В интервале $500\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ частота деформационных колебаний углов связей $\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}$ проявляется, как и в L2 в виде широкой синглетной полосы и своего значения практически не меняет $\sim 574\text{--}572 \text{ см}^{-1}$, однако в два раза возрастает ее интенсивность. В области ниже 500 см^{-1} наблюдается лишь новые полосы частот $\nu(\text{Rh} - \text{Cl}_{\text{term}}) \sim 327 \text{ см}^{-1}$. В соединении 6 наблюдается подобная картина. Частоты $\nu(\text{Pt} - \text{Cl}_{\text{term}})$ наблюдаются при $340, 325 \text{ см}^{-1}$. Мы полагаем, что комплекс 3а или 4а представляют собой супрамолекулярные структуры, в которой атомы родия или платины координируются с гидроксигруппами резорциновых фрагментов. На данный факт указывает значительная возросшая интенсивность полосы в области $570\text{--}575 \text{ см}^{-1}$, где обычно в области $600\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ проявляются связи (Me–O)_(OH). Исследования, проведенные методом ТГ/ДСК, показали индивидуальность соединений 5, 6. Оба соединения имеют достаточно низкие температуры плавления (по сравнению с 3, 4), что указывает на внешесферную координацию хлорокомплексов родия или платины по отношению к каликсерезорциновой матрице. Мы полагаем, что хлорокомплексы родия(III) или платины(IV) декорируют верхний обод за счет образования связей (Me–O)_(OH). Образование структур с подобными связями объясняется образованием в этаноле агрегатов «хвост к хвосту», что делает аминоксодержащие центры недоступными для взаимодействия.[1, 4, 6–8, 13–16, 18, 21, 23–35].

Заключение

Изучение взаимодействия соединений 1, 2 с каликсерезорцинами, содержащими различные типы аминоксодержащих фрагментов показало, что важным фактором, помимо электронной структуры иона металла и типа аминоксодержащих групп, являются свойства растворителей.

Литература

1. Е.В. Гусева, Д.Т. Каримова, В.К. Половняк, Г.В. Егоров, Е.Л. Гаврилова, Н.И. Шаталова, В.И. Морозов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 5, 288–295 (2009).
2. Т.Н. Паширова, С.С. Лукашенко, Э.М. Косачева, М.В. Леонова, А.Р. Бурилов, М.А. Пудовик, Л.А. Кудрявцева, А.И. Коновалов, *ЖОХ*, 78, 3, 417–423 (2008).
3. Л.Я. Захарова, А.Б. Миргородская, Е.П. Жильцова, Л.А. Кудрявцева, А.И. Коновалов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 7, 1325–1347 (2004).
4. E.V. Guseva, V.I. Morozov, T.T. Zinkicheva, E.I. Voloshina, E.I. Grishin, *Russian Journal of General Chemistry*, 82, 8, 1323–1333 (2012).
5. Ю.Н. Кукушкин, А.В. Ирецкий, Л.И. Данилина, *Коорд. химия*, 10, 10, 1393–1399 (1984).
6. E.V. Guseva, V.I. Morozov, E.L. Gavrilova, N.I. Shatalova, E.I. Grishin, *Russian Journal of General Chemistry*, 81, 10, 2039–2044 (2011).
7. Е.В. Гусева, В.К. Половняк, Г.В. Егоров, А.В. Соколова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 5, 27–35 (2010).
8. Е.В. Гусева, А.В. Потапова, Е.И. Гришин, Л.В. Антонова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 5, 27–35 (2010).
9. Ю.Н. Кукушкин, Реакционная способность координационных соединений. Химия, Ленинград, 1987. 288 с.
10. Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томпсон, *Реакции координационных соединений переходных металлов*. Мир, Москва, 1970. 392 с.
11. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, *Основы неорганической химии*. Мир, Москва, 1978. 677 с.
12. С. Ливингстон, Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. Мир, Москва, 1978. 366 с.
13. S.A. Cotton, *Chemistry of Precious Metals*. Blackie Academic and Professional, London -Weinheim-New York-Tokyo-Melbourne-Madras, 1997. 396 p.
14. Н.И. Шаталова. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2008. 19 с.
15. Е.Л. Гаврилова. Автореф. дисс. док. хим. наук, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 2010. 40 с.
16. Н.И. Шаталова, Е.Л. Гаврилова, А.А. Наумова, А.Р. Бурилов, Л.Е. Фосс, М.А. Пудовик, Е.А. Красильникова, А.И. Коновалов, *ЖОХ*, 75, 8, 1398–1399 (2005).
17. Ю.Я. Фиалков, Растворитель как средство управления химическим процессом. Химия, Ленинград, 1990. 240 с.
18. Дж. Роберт, М. Кассеро, *Основы органической химии*. Мир, Москва, 1978. Т.1–2. 1730 с.
19. И.И. Черняев, *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы*. Наука, Москва, 1964. 339 с.
20. Л. Физер, М. Физер, *Реагенты для органического синтеза*. Мир, Москва, 1970. Т. 2, 478 с.
21. A. Kondyurin, C. Rautenberg, G. Steiner, W.D. Habicher, R. Salzer, *J. Molecular Structure*, 563–564, 503–511 (2001).
22. М.А. Зиганшин, А.В. Якимов, И.С. Антипин, А.И. Коновалов, В.В. Горбачук, *Изв. АН, Сер. хим.*, 7, 1478–1485 (2004).
23. Т.М. Буслаева, С.А. Симанова, *Коорд. химия*, 25, 3, 164–176 (1999).
24. Л.А. Казичина, Н.Б. Куплетская, *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии*. Высш. Школа, Москва, 1971. 264с.
25. Б.Ф. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин, Физические методы определения строения органических соединений. Высш. Школа, Москва, 1984. 336с.
26. Ф. Фегтле, Э. Вебер. *Химия комплексов гость-хозяин*. Мир, Москва, 1988. 511 с.
27. Э. Ливер, Электронная спектроскопия неорганических соединений. Мир, Москва, 1987. Т. 1–2. 934 с.
28. В.А. Коптюг, *Атлас спектров растворителей*. Новосибирск, 1975. 135 с.
29. Х. Гюнтер, *Введение в курс спектроскопии ЯМР*. Мир, Москва, 1984. 462с.
30. В.И. Коваленко, А.В. Чернова, Р.Р. Шагидуллин, Г.М. Дорошкіна, Е.И. Борисоглебская, В.Г. Никитин, *Структура и динамика молекулярных систем*. Изд. Мар. ГТУ, Йошкар-Ола – Казань □ Москва, 1998. С. 126.

31. Л. Беллами, *Новые данные по ИК спектрам сложных молекул*. Мир, Москва, 1971. 318 с.
32. К. Накамото, *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1991. 535с.
33. R.D. Gillard, B.T. Heaton, *J. Chem. Soc. A*, 451-453 (1969).
34. M.B. Bennet, R.J.H. Clark, D.L. Milner, *Inorg. Chem.*, **6**, 1647-1654 (1967).
35. К. Kiyotomi, Т. Masami, J. Toschinobi, Т. Shiichiro, *Chem. Lett.*, **9**, 6, 995-999 (1976).
36. 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).

© **Е. В. Гусева** - канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии КНИТУ, leylaha@mail.ru; **Е. И. Гришин** - асп. каф. органической химии КНИТУ, qwerty.eugene1@gmail.com; **Е. Л. Гаврилова** – д-р хим. наук, проф. каф. органической химии КНИТУ, gavrilova_elena_@mail.ru.