

Е. В. Гусева, А. В. Потапова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $RhCl_3 \cdot 3H_2O$

С РАЗЛИЧНЫМИ Р-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАМИ

Ключевые слова: $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, Р-модифицированные каликсерезорцины, квазифосфониевые соли.

Синтезированы новые комплексы $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ с Р-модифицированными лигандами, для которых по данным физико-химических методов анализов установлены состав и структура.

Keywords: $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, P-modified calixrezorcines, quasi-phosphonium salts.

There are novel complexes of $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ with P-modified ligands, its composition and structure established according to data of physic-chemical methods.

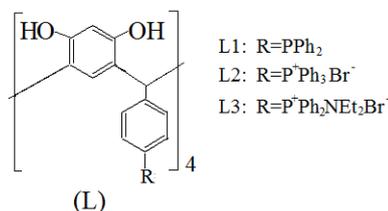
Введение

Соединения родия обладают исключительной способностью участвовать в каталитических процессах разного рода, находясь в различных степенях окисления от 0 до +3 [1-5]. Координационные соединения родия с каликс[4]резорцинами, функционально замещенными фосфорсодержащими группами, представляют макроциклические соединения, сочетающие свойства комплексообразователей и молекулярных рецепторов. Это открывает возможность их использования при синтезе новых эффективных каталитических систем [6-9]. В связи с этим нами были исследованы реакции комплексообразования $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ с каликс[4]резорцинами L1, L2 и L3, содержащими в качестве координационных центров различные фосфорсодержащие фрагменты. Однако процессы синтеза подобных макроциклических соединений протекают неоднозначно и зависят от ряда факторов: сольватирующей способности растворителя, мольного соотношения исходных веществ и природы лигандов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР¹H и ЯМР³¹P регистрировали на приборе «Bruker MSL-400» (400,13 МГц и 166,93 МГц соответственно), относительно сигналов остаточных протонов растворителя (¹H) и внешнего стандарта (³¹P) – 85%-ной H₃PO₄. Спектры ИК 600-200 см⁻¹ - Фурье-спектрометр UFS 113-V; 4000-450 см⁻¹ - Фурье-спектрометр Vector 22 «Bruker». Спектры КР 400-100 см⁻¹ - спектрометр «FT-Raman RAMI» «Bruker». Электронные спектры поглощения (ЭСП) в УФ- и видимой области - спектрофотометр «СФ-2000»; спектры ЭПР - спектрометр SE/X-2544 (Radioran). Измерение ионной проводимости - кондуктометр LM-301 (стандартная ячейка LM-3000, DMSO). Химический анализ на С, Н, N, Rh, Р - 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).

В работе использовали $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (соединение 1) квалификации «ч.д.а.»; L-PPh₂ (L1), L-P⁺Ph₃Br⁻ (L2), L-P⁺Ph₂NEt₂Br⁻ (L3) получены согласно [10]:



Растворители очищали по стандартным методикам [11].

Общая методика комплексообразования 1 с L1, L2, L3. В атмосфере аргона к раствору 0,048 ммоль лиганда в ацетоне при перемешивании прикапывали раствор 0,016 ммоль соединения 1. Реакционная смесь перемешивалась ~4 часов при 50-55°С. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок высаживали в гептан, отфильтровывали и отмывали от примесей этанолом 3x5 мл. Сушили в вакууме 40°С (0,06 Т_{топ}) над Al₂O₃ до постоянной массы. Расчет исходных веществ для синтеза, выход конечных продуктов приведен для L1: 1 = 1: 4; L2 (L3): 1 = 1: 2.

Октахлоротетрадиоксидород{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III) или соединение 2 бежевого цвета: выход 0,087 г (~70 %); Т_{пл(разл)} = 245°С; растворяется частично в дихлорэтане, метаноле, полностью - в DMSO и DMF. Найдено (%): С 51,03; Н 3,28; Cl 12,10; Р 5,22; Rh 17,92. С₁₀₀H₇₆Cl₈O₁₆P₄Rh₄. Вычислено (%): С 51,00; Н 3,20; Cl 12,07; Р 5,20; Rh 17,50.

Гексахлоро{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}диродий(III) или соединение 3 коричневого цвета: выход 0,052 г (~57 %); Т_{пл(разл)} = 260°С; растворяется частично в дихлорэтане, метаноле, полностью - в DMSO и DMF. Найдено (%): С 60,90; Н 4,20; Cl 11,00; Р 6,60; Rh 10,90.

$C_{100}H_{80}Cl_6O_8P_4Rh_2$. Вычислено (%): С 61,50; Н 4,10; Cl 10,92; Р 6,56; Rh 10,56.

Гексахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(фенил(диэтиламино)-фосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)диродий(III) или соединение 4 темно-розового цвета: выход 0,061 г (~60 %); $T_{пл}=235^{\circ}C$ ($T_{разл}=245^{\circ}C$); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): С 54,93; Н 5,45; Cl 11,61; N 3,06; Р 6,76; Rh 11,23. $C_{84}H_{100}Cl_6N_4O_8P_4Rh_2$; вычислено (%): С 52,35; Н 5,97; Cl 11,06; N 3,61; Р 6,76; Rh 11,79.

Кондуктометрические измерения электропроводности растворов комплексов 2, 3, 4 в DMSO соответственно имеют 152, 155, 154 μS (абсолютный DMSO 150 μS), что указывает на неионный характер соединений. Исследования методом ЭПР не фиксирует парамагнитных продуктов в соединениях 3, 4, что свидетельствует о диамагнитном характере. Для продукта 2 методом ЭПР установлено для g-тензора: $g_1 = 2,103$, $g_2 = 2,028$, $g_3 = 1,974$, $\langle g \rangle = 2,035$ [12]. Растворы комплексов устойчивы неограниченное время при комнатной температуре в дихлорэтаноле, метаноле, DMSO и DMF.

Результаты и обсуждение

Каликсрезорцины L2 и L3 являются устойчивыми квазифосфониевыми солями, в состав которых соответственно входят трифенилфосфинобромид и диэтиламинофосфинобромид. При сольватации L2 и L3 в полярных растворителях (к ним относится ацетон) неподеленная электронная пара атома фосфора п-дativamente 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 $P^+ \cdots Br^-$. Также за счет воздействия наведенных диполей молекул ацетона изменяются длины связей P–Ph и их мгновенных диполей. Далее происходит гетеролитический разрыв одной из связей P–Ph; при этом электронная пара остается на атоме фосфора, а фенильный радикал соединяется с бромид-ионом. В ходе данного процесса функциональные группы лигандов превратятся в более стабильные дифенилфосфиновую и аминофосфиновую с отщеплением фенилбормида от L2 и L3. Ранее протекание подобной реакции наблюдалось в процессе получения тиениламинофосфониевых солей [13], а также при систематическом исследовании реакции термического dealкилирования алкиламинофосфоний галогенидов [14-16]. Как известно [3, 17], взаимодействие 1 с различными фосфорсодержащими лигандами проходит по механизму нуклеофильного замещения S_N1 . Процессы взаимодействия в подобных системах протекают неоднозначно, поэтому для успешного осуществления синтеза и выделения комплекса в твердом виде растворитель должен обладать достаточно высокой диэлектрической проницаемостью для диссоциации соли на ионы и как можно

слабее сольватировать катион и анион, чтобы не создавать конкуренцию каликсрезорцину в процессе комплексообразования [18].

Комплексообразование каликс[4]резорцина L1 с 1. Ранее авторами [12] при взаимодействии L1 с 1 в ацетоне был синтезирован и описан комплекс октахлоротетрадициклогексод{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III) или соединение 2. В дальнейшем, в работах [7-9, 19] нами была исследована его каталитическая активность в модельных реакциях гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты и комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров. Полученные кинетические данные указывают на высокую каталитическую активность соединения 2 по сравнению с имеющимися на сегодняшний день катализаторами этих процессов. В связи с этим нами были предприняты попытки по модернизации условий синтеза с целью увеличения выхода комплексного соединения 2. Изменением мольного соотношения исходных реагентов, времени реакции и условий выделения нам удалось увеличить выход до 70% (ранее 55%). Физико-химические данные и спектральные характеристики 2 аналогичны соединению, описанному в работе [12].

Метод порошковой дифрактографии [20] подтверждает индивидуальность соединения 2; сравнение дифрактограмм L1 и 2 показывает наличие интерферентных пиков различного характера, свидетельствующих об образовании устойчивого комплекса (рис. 1). В спектре L1 в области 2θ 10÷30 град наблюдается широкая интенсивная полоса, для которой вследствие комплексообразования между L1 и 1 в спектре 2 изменяется профиль полосы, ее положение и интенсивность. О сохранении каликсрезорциновой матрицы свидетельствует неизменность полос в области 2θ 45÷55 град.

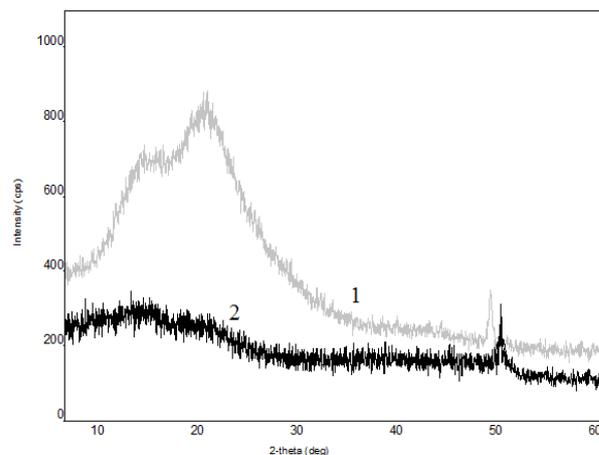


Рис. 1 – Дифрактограммы L1 - (1) и 2 - (2)

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.	3180.	3200.	3400, 3230.	3170.	3200.
$\nu(\text{CH})_{\text{Ph}}$.	3054.	3061.	3075.		3075.	
$\nu(\text{CH})_{\text{от CH}}$.	2854.	2854.	2800.	2850.	2831.	2850.
$\nu(\text{C=O})$.	1699.				1700.	1650
$\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$.	1600,1518.	1599	1589.	1620.	1615,1600	1600
$\nu(\text{P-Ph})+$ $\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$.	1438, 1403.	1403.	1463 1410.	1468, 1390.	1463 1403.	1480 1390.
$\nu(\text{P-Ph})$.	1305.	1305.	1300.	1302.	1299.	1301.
$\delta[\text{P(Ph)}]+$ $\{\delta(\text{Ph}), \nu(\text{CC}),$ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CO}_{\text{Ph}}),$ $\nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}\}$.	1119, 1157, 1160.	1118, 1155,1160.	1119, 1158,1163.	1120, 1157,1163.	1120, 1156,1165.	1140, 1155,1162.
$\nu(\text{OO})$.		1027				
$\nu(\text{P-N-C})$.					1020.	1025
$\nu(\text{NCC})$.					940.	958.
$\{\delta[\text{P(Ph)}]+ \delta(\text{Ph}),$ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CC}),$ $\nu(\text{CO}_{\text{Ph}}), \nu(\text{CCC})_{\text{Ph}},$ $\nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$.	1091,1007, 998,974, 926.	1087,1017, 997,975.	1091,1007, 998,980,933	1088,1019, 998,975, 933	1100,1070, 1065,940.	1087,1015, 960.
$\{\delta(\text{Ph}), \nu(\text{COC}),$ $\nu(\text{CC})\}$.	846,837.	845,834	843, 837.	846, 837.	860,845	855, 830.
$\nu(\text{P-C}_{\text{Ph}})$.	803.	803	801.		802.	800.
$\delta(\text{Ph})$.	790,745, 695,617.	750,693,617.	721,740,694.	723,695	755,725, 694.	761,759,710 690
$\delta(\text{PC}_{\text{Ph}}),$ $\{\delta(\text{CCC})_{\text{Ph}}+$ $\delta(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$.	540, 557,509.	538 420.	539 496.	536.	550	495
$\{\delta(\text{PPh}_2)+$ (macrocyclic vibrations)}.	473,429, 419,332, 321,247, 184	421,399,304 253	473,428, 419,322, 251,178, 105.	436, 204, 171 .	473,421, 326,249, 178,115.	471,250,229 171,115
$\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$.		335		340,320		350, 335.
$\nu(\text{Rh}\mu\text{Cl})$.				274		270.
$\nu(\text{Rh-P})$.		225,210.		204,191		212, 200.
$\delta(\text{Rh-Cl}),$ $\{\delta(\text{PRhCl})+$ $\delta(\text{ClRhCl})+$ $\delta(\text{PRhP})\}$				171,158,124		171,154,143 129

Комплексообразование калекс[4]резорцина L2 с 1. Взаимодействием 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 родия(III), в которых соотношение L2: Rh = 1:2. В ЭСП продукта 3, помимо внутрiligандных переходов ароматических фрагментов калекс[4]резорциновой структуры $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, наблюдаются интенсивные полосы переноса заряда и полосы d-d переходов из основного $^1A_{1g}$ в высшие состояния $^1T_{1g}$ и $^1T_{2g}$, указывающие на низкоспиновую шестикоординационную конфигурацию Rh(III) при $\lambda_{\text{max}} \sim 220-240, 285, 310, 340, 400, 450, 470, 500$ нм. В ЭСП L2 наблюдаются полосы бензольного поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 204, 216, 222, 226$ нм, связанные с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп, и полосы, указывающие на присутствие тетрамерной структуры с $\lambda_{\text{max}} \sim 274, 290$ нм. ЭСП соединения 1 в

метаноле содержит полосы при $\lambda_{\text{max}} \sim 510, 470, 440, 410, 375, 250, 225$ нм, свидетельствующие о присутствии различных форм аквохлорокомплексов родия(III), что вероятно объясняется его полиядерной структурой и влиянием протонного растворителя [12, 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 ctt-изомера и находится в конфигурации «кресло»: (DMSO-d₆) 5,61 с (4H, CH); 5,45 с (4H, o-CH_{аром} C₆H₂); 6,23 с (4H, м-CH_{аром}, C₆H₂); 6,63 д (8H, o-CH_{аром}, C₆H₄ J=8.1); 7,08 д (8H, м-CH_{аром}, C₆H₄ J=8.1); 8,77 с (8H, OH) [18, 23, 26].

В спектре ЯМР³¹P соединения L2 имеется один резонансный сигнал фосфора в области δ_{P} 22,00 м.д. Для продукта 3 наблюдается один резонансный сигнал фосфора в области δ_{P} 25.78 м.д., смещенный в слабое поле по сравнению с L2 на

3,78 м.д., что указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла с образованием связи одного типа и свидетельствует о симметричном строении продукта координации. Химический сдвиг продукта соответствует закоординированному трифенилфосфину. Константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) для соединения 3 $^1J_{RhP}=163$ Гц; $^1J_{RhP}$ и δ_P соответствуют родию в степени окисления +3 [12, 23-24, 26-28].

На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L2 и 3 (табл. 1). Характерной особенностью ИК спектра в области 700-200 cm^{-1} является значительное перераспределение интенсивности и появление широких комплексных полос с асимметричными контурами перекрывающихся колебаний связей собственно каликсрезорциновой матрицы и координационного центра иона металла. На образование связей $P \rightarrow Rh$ указывает перераспределение интенсивности и максимумов поглощения сложной полосы $\{\delta(PC_{Ph}), \delta(CCC)_{Ph} + \delta(CCO)_{Ph}\}$, наблюдаемой в L2 в виде дублета $\sim 539, 496 cm^{-1}$ соответственно. Для 3 эти колебания проявляются в виде широкого синглета при $536 cm^{-1}$. В области ниже $500 cm^{-1}$ наблюдаются аналитические полосы связей $Rh-P$, $Rh-Cl_{term}$, $Rh-\mu-Cl$. Колебания $\nu(Rh-Cl_{term})$ фиксируются при $340, 320 cm^{-1}$; $\nu(Rh-\mu-Cl) \sim 274 cm^{-1}$; $\nu(Rh-P) \sim 204, 191 cm^{-1}$. Наблюдается перераспределение интенсивности деформационных колебаний фенильных групп при атоме фосфора, связанное с изменением углов связей во фрагменте $Ph-P$, что подтверждает процесс комплексообразования по атому фосфора. Колебания $\delta(Ph)$ в L2 наблюдаются в виде интенсивного триплета $\sim 740, 721, 694 cm^{-1}$; $\delta(Ph)$ в 3 наблюдаются в виде асимметричного дублета, где высокочастотная полоса при $723 cm^{-1}$ имеет высокую интенсивность, а низкочастотная полоса при $695 cm^{-1}$ - малую интенсивность. Аналитические полосы в области $1400-800 cm^{-1}$ также значительно изменяются. В спектре L2 $\nu(P-Ph)$ проявляется в виде синглета $\sim 1300 cm^{-1}$; в спектре комплекса 3 $\nu(P-Ph)$ практически не смещается и наблюдается синглетом $\sim 1302 cm^{-1}$. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[Ph(P)] \sim 1120, 1088, 1019, 998, 975, 933 cm^{-1}$, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L2 - $\delta[Ph(P)] \sim 1119, 1091, 1007, 998, 980, 933 cm^{-1}$. Конформационно-зависимые колебания каликсрезорциновой матрицы, соответствующие изомеру в конформации «кресло» в 3, также как и в L2, наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1163, 1157 cm^{-1}$ и дублета $\sim 846, 837 cm^{-1}$. На процесс комплексообразования указывают также изменения, наблюдаемые в области $3000-4000 cm^{-1}$. В 3 наблюдаются широкая полоса с основным поглощением $\sim 3400, 3171 cm^{-1}$ с интенсивной колебательной структурой высокочастотного крыла, указывающая на наличие большого числа меж- и внутримолекулярных водородных связей, а также указывающая на сохранение в структуре комплекса гидроксогрупп резорцинольных фрагментов L2. Частота $\nu(C-C)_{Ph}$, наблюдаемая в L2 при $1589 cm^{-1}$, в 3

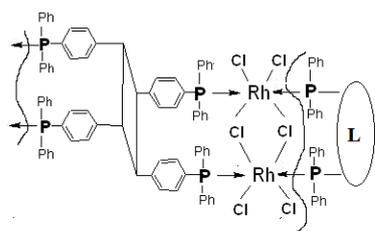
смещается в высокочастотную область на $10 cm^{-1}$ и наблюдается в виде широкой полосы низкой интенсивности при $1599 cm^{-1}$ [13, 16, 24, 26, 29-32].

Таблица 2 - Фазовые переходы соединений 2, 3, 4

Соединение 2			
интервал, °C	Пики ДСК, °C	Потеря массы, %	
		Найд.	Вычис.
160-355	250 (экзо)	11,3	11,27
355-566		56,20	56,19
		$\Sigma 67,50$	$\Sigma 67,46$
Соединение 3			
0-302	260 (экзо)	10,45	10,46
		$\Sigma 10,45$	$\Sigma 10,46$
Соединение 4			
0-45		-	-
45-136		2,5	2,5
136-214		2,5	2,5
214-265	235 (экзо)	4,2	4,2
265-302		3,2	3,3
		$\Sigma 12,40$	$\Sigma 12,50$

Метод ТГ/ДСК позволил оценить индивидуальность и термическую устойчивость комплекса 3 [33]. Кривая ТГ соединения 3 (табл. 2) не имеет характерных ступеней и протекает с постепенной потерей массы в интервале 0-302°C. Убыли массы при повышении температуры до 260°C не происходит, что объясняется процессами размягчения, разрывом водородных связей и дегидратацией, ведущее к появлению и переходам новых фаз, связанных с изменением химического состава смеси. В температурном интервале 250-302°C происходит основная потеря массы, связанная с плавлением и разложением комплекса. Большой пик, предвещающий плавление, указывает на значительное количество водородных связей и на *сшитую* структуру комплекса. Поэтому температурой плавления 3 является температура окончания интервала разрыва водородных связей (экзопик при 260°C). Конечными продуктами разложения будут термически устойчивые остатки, представляющие собой смесь нестехиометрических соединений родия.

Мы полагаем, что при комплексообразовании происходит перегруппировка фосфорсодержащего центра, поскольку в ИК спектрах остатков реакционных смесей обнаружены полосы, соответствующие $\nu(C_{Ph}-Br) \sim 669 cm^{-1}$ [26]. Происходит разрушение квазифосфониевой соли $L-P^+Ph_3 \cdot Br^-$ в системе «L2-1-ацетон» с выделением бромистого фенила и нуклеофильное присоединение 1 к $L-PPh_2$ [16, 24, 28]. Совокупность полученных данных позволяет предположить супрамолекулярную разветвленную структуру, связанную межмолекулярно комплексами Rh_nCl_{3n} , где два фосфиновых центра двух молекул L2 координируются в аксиальном положении к связи $Rh-\mu Cl$:



Комплексообразование каликс[4]резорцина L3 с 1. При взаимодействии L3 и 1 в ацетоне выделен устойчивый на воздухе продукт 4. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализов выделенных комплексных соединений показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения родия(III), в которых соотношение L3: Rh = 1:2. В ЭСП L3 наблюдаются полосы бензольного поглощения с λ_{\max} ~ 220, 233, 237, 241 нм, связанные с переходами ($\pi \rightarrow \pi^*$) с участием хромофорных групп; полосы, указывающие на присутствие тетрамерной структуры с λ_{\max} ~ 276, 288 нм; полосы поглощения с λ_{\max} ~ 300, 310 нм, связанные с ($n \rightarrow \pi^*$) переходами свободной пары электронов азота. В ЭСП продукта 4, помимо внутрелигандных переходов ароматических фрагментов каликс[4]резорциновой структуры $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, наблюдаются интенсивные полосы переноса заряда и полосы d-d переходов из основного $^1A_{1g}$ в высшие состояния $^1T_{1g}$ и $^1T_{2g}$, указывающие на низкоспиновую шестикоординатную конфигурацию Rh(III) при λ_{\max} ~ 220-240, 285, 305, 320, 410, 420, 430 нм [12, 21-26].

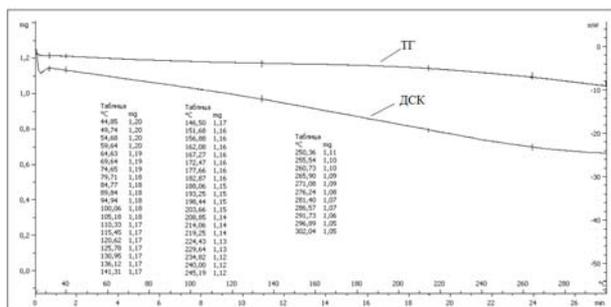
В спектре ЯМР¹H соединения 4 наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец, указывающее, что L3 в составе 4 соответствует конфигурации ctt-изомера и находится в конформации «кресло»: (D₆-DMSO) 5,61 с (4H, CH); 5,45 с (4H, o-CH_{аром}, C₆H₂); 6,23 с (4H, m-CH_{аром}, C₆H₂); 6,63 д (8H, o-CH_{аром}, C₆H₄ J=8.1); 7,08 д (8H, m-CH_{аром}, C₆H₄ J=8.1); 8,77 с (8H, OH) [12, 23, 26].

В спектре ЯМР³¹P соединения L3 имеется один резонансный сигнал фосфора в области δ_P 45,37 м.д. Для продукта 4 наблюдается один резонансный сигнал фосфора в области δ_P 71,00 м.д., смещенный в слабое поле по сравнению с L3 на 25,63 м.д., что указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла с образованием связи одного типа и свидетельствует о симметричном строении продукта координации. Химический сдвиг продукта соответствует закоординированному аминофосфину. КССВ для соединения 4 $^1J_{RhP}$ = 140 Гц; $^1J_{RhP}$ и δ_P соответствуют родию в степени окисления +3 [12, 23-24, 26-28].

На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L3 и 4 (табл. 1) [13, 16, 24, 26, 29-32]. Характерной особенностью ИК спектра в области 700-200 см⁻¹ является значительное перераспределение интенсивности и появление широких комплексных полос с асимметричными контурами перекрывающихся колебаний связей собственно каликсрезорциновой матрицы и координационного центра иона металла. На образование связей P→Rh указывает перераспределение интенсивности, максимумов

поглощения и изменения положения сложной полосы { $\delta(PC_{Ph})$, $\delta(CCC)_{Ph}$ + $\delta(CCO)_{Ph}$ }, наблюдаемой в L3 ~ 550 см⁻¹. Для 4 эти колебания проявляются в виде широкого синглета при 495 см⁻¹. В области ниже 500 см⁻¹ наблюдаются аналитические полосы связей Rh-P, Rh-Cl_{term}, Rh- μ -Cl. Колебания $\nu(Rh-Cl_{term})$ фиксируются при 350, 335 см⁻¹; $\nu(Rh-\mu-Cl)$ ~ 270 см⁻¹; $\nu(Rh-P)$ ~ 212, 200 см⁻¹. Наблюдается перераспределение интенсивности деформационных колебаний фенильных групп при атоме фосфора, связанное с изменением углов связей во фрагменте Ph-P, что подтверждает процесс комплексообразования по атому фосфора. Колебания $\delta(Ph)$ в L3 наблюдаются в виде интенсивного триплета ~ 755, 725, 694 см⁻¹; в 4 $\delta(Ph)$ наблюдаются в виде ассиметричного триплета, где среднечастотная компонента при 749 см⁻¹ имеет высокую интенсивность, а высокочастотная и низкочастотная компоненты при 761 см⁻¹ и 710 см⁻¹ соответственно имеют небольшую интенсивность. Аналитические полосы в области 1400-800 см⁻¹ также значительно изменяются. В спектре L3 $\nu(P-Ph)$ проявляется в виде синглета ~ 1299 см⁻¹; в спектре комплекса 4 $\nu(P-Ph)$ практически не смещается и наблюдается в виде синглета ~ 1301 см⁻¹. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[Ph(P)]$ ~ 1140, 1087, 1015 960 см⁻¹, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L3 - $\delta[Ph(P)]$ ~ 1120, 1100, 1017, 940 см⁻¹. Конформационно-зависимые колебания каликсрезорциновой матрицы, соответствующие изомеру в конформации «кресло» в 4, также как и в L3, наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при ~ 1162, 1155 см⁻¹ и дублета ~ 855, 830 см⁻¹. Также в средней области спектра для 4 наблюдаются полосы поглощения, относящаяся к валентным колебаниям групп $\nu(P-N-C)$ ~ 1025 см⁻¹, $\nu(C-N-C)$ ~ 958 см⁻¹ с незначительным сдвигом в коротковолновую область и небольшим увеличением интенсивности. В спектре L3 к этим колебаниям отнесены два ассиметричных синглета при 1020 и 940 см⁻¹. В работе [34] установлено, что в ходе реакции *para*-бромбензальдегида с PhP(NEt₂)₂ может происходить разложение аминофосфониевой соли до аминофосфина с выделением бромистого фенила и изменением окраски реакционной смеси. При синтезе соединения 4 цвет реакционной смеси менялся от болотно-зеленого в начале реакции до малиново-красного в конце. Подобное изменение окраски характерно для реакций с амидами кислот P(III). В пользу предположения о координации лиганда с первичным отщеплением фенилбромидов и образованием аминофосфинового центра свидетельствует и тот факт, что в спектре соединения 4 присутствуют частоты, характерные для связей P-N, P-C_{Ph}, N-C_{CH}. На процесс комплексообразования указывают также изменения, наблюдаемые в области 3000-4000 см⁻¹. В 4 наблюдаются широкая полоса с основным поглощением ~ 3200 см⁻¹. Интенсивная колебательная структура высокочастотного крыла указывает на присутствие значительного числа меж-

и внутри-молекулярных водородных связей. Данные факты так-же указывают на сохранение в структуре комплекса гидроксогрупп резорцинольных фрагментов L3. Частота $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$, наблюдаемая в L3 дублетом $\sim 1615, 1600 \text{ см}^{-1}$, в 4 смещается в высокочастотную область и наблюдается дублетом $\sim 1650, 1600 \text{ см}^{-1}$.



23. В.А. Коптюг, *Атлас спектров растворителей*. Нов-сиб. ин-т орг. хим., Новосибирск, 1975. 135 с.
24. Р. Хадсон *Структура и механизм реакций фосфор-органических соединений*. Мир, Москва, 1967. 361с.
25. Ф. Фегтле, Э. Вебер. *Химия комплексов гость-хозяин*. Мир, Москва, 1988. 511 с.
26. Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская, *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии*. Высш. Школа, Москва, 1971. 264с.
27. S. Kim, J. S. Kim, O. J. Shop, 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. 535с.
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. 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.