

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

Спектры ЯМР¹H и ЯМР³¹P регистрировали на приборе «Bruker MSL-400» (400,13 МГц и 166,93 МГц соответственно), относительно сигналов остаточных протонов растворителя (1H) и внешнего стандарта (31P) – 85%-ной H₃PO₄. Спектры ИК 600-200 см⁻¹ - Фурье-спектрометр UFS 113-V; 4000-450 см⁻¹ - Фурье-спектрометр Vector 22 «Bruker». Спектры КР 400-100 см⁻¹ - спектрометр «FT-Raman RAMI» «Bruker». Электронные спектры поглощения (ЭСП) в УФ- и видимой области - спектрофотометр «СФ-2000»; спектры ЭПР - спектрометр SE/X-2544 (Radiopan). Измерение ионной проводимости - кондуктометр LM-301 (стандартная ячейка LM-3000, DMSO). Химический анализ на C, H, N, Rh, P - автоматический CHN-анализатор “Carlo Erba”, спектрометр СУР-02 РЕНОМ Ф1, фотокалориметр ФЭК-56М-У4-2. Содержание Cl – микроаналитический метод. Индивидуальность и термическая устойчивость оценена совмещенным методом ТГ/ДСК на термоанализаторе SDT Q600 (25-300 °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) получали согласно [13], идентифицировали по данным рентгенофлуоресцентного и элементного анализов, ИК и КР спектроскопии. Растворители очищали по стандартным методикам [14]. L-PPh₂ (L1), L-P+Ph₃Br- (L2), L-P+Ph₂NEt₂Br- (L3) получены согласно [15]: Общая методика комплексообразования 1 с L1, L2, L3. В атмосфере аргона к раствору 0.053 ммоль лиганда в ацетоне при перемешивании прика-

пывали раствор 0,106 ммоль соединения 1. Реакционная смесь перемешивалась ~7 часов при 56°C. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок отфильтровывали, отмывали от примесей этанолом 3x5 мл. Сушили в вакууме 40°C (0,06 Тторр) над Al₂O₃ до постоянной массы. Расчет исходных веществ для синтеза, выход конечных продуктов приведен для L1(L2, L3): 1 = 1: 2.

Октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагид-рокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]-пентацикло[19.3.1.13,7.19,13.115,19]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II) или соединение 2 желто-коричневого цвета: выход 0,113 г (~52 %); Тпл(разл) = 245°C; растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью - в DMSO и DMF. Найдено (%): С 55,70; Н 4,70; Р 5,30; Rh 17,40. С₁₀₈Н₁₂₄О₂₄Р₄Rh₄; вычислено (%): С 55,90; Н 4,50; Р 5,30; Rh 17,50.

Октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагид-рокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифенилфосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.13,7.19,13.115,19]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II) или соединение 3 красно-малинового цвета: выход 0,128 г (~50,20 %); Тпл=189°C (Тразл=270°C); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью - в DMSO и DMF. Найдено (%): С 55,80; Н 4,50; Р 5,34; Rh 17,70. С₁₀₈Н₁₂₄О₂₄Р₄Rh₄; вычислено (%): С 55,86; Н 4,48; Р 5,34; Rh 17,76.

Октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагид-рокси-2,8,14,20-тетра[пара-(фенил(диэтиламино)-фосфино)фенил]пентацикло[19.3.1.13,7.19,13.115,19]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)тетрародий(II) или соединение 4 темно-красного цвета: выход 0,116 г (~49,60 %); Тпл=225°C (Тразл=245°C); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью - в DMSO и DMF. Найдено (%): С 50,50; Н 5,63; N 2,54; Р 5,63; Rh 18,70. С₉₂Н₁₂₄Н₄О₂₄Р₄Rh₄; вычислено (%): С 50,10; Н 5,63; N 2,54; Р 5,63; Rh 18,70.

Кондуктометрические измерения электропроводности растворов комплексов 2, 3, 4 в DMSO соответственно имеют 153, 151, 152 μS (абсолютный DMSO 152 μS), что указывает на неионный характер соединений. Исследования методом ЭПР не фиксирует парамагнитных продуктов в соединениях 2, 3, 4, что свидетельствует о диамагнитном характере. Результаты и обсуждение Каликсрезорцины L2 и L3 являются устойчивыми квазифосфониевыми солями, в состав которых соответственно входят трифенилфосфинобромид и диэтиламинофосфинобромид. При сольватации L2 и L3 в полярных растворителях (к ним относится ацетон) неподеленная электронная пара атома фосфора π-дентивно взаимодействует с атомом брома, переводя его в состояние Br⁻, в свою очередь на атоме фосфора остается положительный заряд вследствие дефицита электронов. Таким образом, образуется сольватированная ионная пара P⁺ ... Br⁻. Также за счет воздействия наведенных диполей молекул ацетона изменяются длины связей P-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 фенилборимида от L2 и L3. Ранее протекание подобной реакции наблюдалось в процессе получения тиениламидофосфониевых солей [16], а также при систематическом исследовании реакции термического деалкилирования алкиламидофосфоний галогенидов [17, 18]. Как известно [1, 2, 6], взаимодействие дифункциональной кислоты Льюиса 1 с различными фосфорсодержащими лигандами проходит по механизму нуклеофильного замещения SN1. Влияние растворителя на процессы комплексообразования. Успешное осуществление синтеза и выделение комплекса в твердом виде зависит от выбора растворителя. Растворитель должен обладать достаточно высокой диэлектрической проницаемостью для диссоциации соли на ионы и как можно слабее сольватировать катион и анион, чтобы не создавать конкуренцию каликсрезорцину в процессе комплексообразования [19]. Комплексообразование каликс[4]резорцина L1 с 1. Взаимодействием L1 и 1 в ацетоне выделен устойчивый на воздухе продукт 2. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализа выделенных комплексных соединений показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения дидоидия(II), в которых соотношение L1: Rh = 1:4. Комплекс 2 диамагнитен и его раствор неэлектропроводен, что указывает на сохранение при синтезе связи (Rh-Rh). Так же на сохранение биядерной шестикоординированной структуры в продукте 2 (раствор в DMSO) указывает поглощение, наблюдаемое в видимой области ЭСП с $\lambda_{\max} \sim 550, 530 \text{ нм}$ [$\pi^*(\text{Rh}) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh})$] и с $\lambda_{\max} \sim 465, 440 \text{ нм}$ [$\pi^*(\text{Rh}) \rightarrow \delta^*(\text{Rh})$]. В области 340-400 нм наблюдаются две полосы с $\lambda_{\max} \sim 380, 390 \text{ нм}$, связанные с переносом заряда металл-лиганд. На присутствие каликсрезорцинового остова в 2 указывает сложная уширенная полоса в области 200-290 нм, связанная с внутрилигандными переходами ($\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$) с $\lambda_{\max} \sim 284 \text{ нм}$. L1 содержит полосы поглощения с $\lambda_{\max} \sim 220, 233, 237, 241, 284, 288, 300, 310 \text{ нм}$, связанные с переходами $n \rightarrow \pi^*$ с участием свободной пары электронов фосфора и переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп [20-25]. В спектре ЯМР¹H соединения 2 наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец. Данный факт указывает, что L1 в составе 2 соответствует конфигурации *cis*-изомера и находится в конформации «кресло»: (DMSO-d₆) δ 5,81с (4H; CH); δ 5,77-5,78 2с (2H; о-С₆H₂); δ 5,83-5,92 2с (2H; м-С₆H₂); δ 6,21-6,39 м (2H о-С₆H₂; 2H; м-С₆H₂) [21, 24, 25]. Отсутствие сигналов L1 в спектрах ЯМР³¹P продукта 2 указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одного узкого пика в области 25,00 м.д. (сигнал L1 - -7,00 м.д.) говорит о симметричном строении

продукта координации. Константы спин-спинового взаимодействия или КССВ ($J_{Rh-P} = 213$ Гц) подтверждает, что степень окисления родия равна +2 [21-22, 24-27]. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L1 и 2 [23-26, 28-33]. В области 3000-4000 см⁻¹ наблюдаются широкая полоса с основным поглощением ~ 3357 см⁻¹, указывающая на сохранение в неизменной форме в структуре 2 гидроксо-групп резорцинольных фрагментов L1 (табл. 1). Увеличение колебательной структуры высокочастотного крыла свидетельствует о наличии большого числа водородных связей. Частоты $\nu(C-C)Ph$ с основным поглощением $\sim 1598, 1520$ см⁻¹ наблюдается в виде двух ассиметричных комплексных полос в области 1620-1490 см⁻¹ в отличие от спектра L1, где основное поглощение $\sim 1600, 1518$ см⁻¹. Валентные и деформационные колебания мостиковых ацетатных групп, проявляющиеся в области 1300-1600 см⁻¹, могут накладываться на скелетные колебания ароматических связей $\nu(C-C)Ph$. Следует отметить, что все полосы в этой области имеют ассиметричные размытые контуры с незначительным расщеплением, что свидетельствует о наложении колебаний $\nu AS(CCO), \nu S(CCO)$ мостиковых ацетатных групп на $\nu(CC)AR.$, поскольку эти колебания в ИК спектрах проявляются в виде интенсивного острого синглета. Полосы поглощения $\nu AS(COO), \nu S(COO), \delta(OCO)$ комплекса 2 наблюдаются соответственно $\sim 1575, 1401, 695$ см⁻¹. В области 1200-1100, 870-820 см⁻¹ наблюдается значительное перераспределение интенсивностей и небольшое понижение значений частот. Конформационно-зависимые колебания каликсрезорциновой матрицы, соответствующие изомеру в конформации «кресло» для 2 наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1160, 1154$ см⁻¹ и дублета $\sim 846, 837$ см⁻¹.

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

Отнесение	L1	2	L2	3	L3	4
$\nu(O-H)$	3198.	3357.	3200.	3400,	3175.	3170.
$\nu(CH)Ph$	3054.	3058.	3075.	3075.	3070.	$\nu(CH)_{от CH}$
	2854.	2726.	2800.	2854.	2831.	2854.
$\nu(C=O)$	1699.	1700.	1700.	1683.	$\nu(CC)Ph + \nu AS(COO)$	1600,1518.
	1598,1520.	1575	1589.	1588,	1510	1550.
	1615,1600	1591,	1502	$\delta(CH)CH + \nu AS(COO) + \delta(HCO)$	1305.	1403
	1307.	1401,	695.	1300.	1410.	1305.
	1400,700.	1299.	1403.	1293.	1400.	$\nu(P-Ph)$
	1438.	1438.	1463,	1462.	1463.	1462.
	$\{\delta[P(Ph)] + \delta(Ph), \nu(CC), \nu(CH)CH, \nu(COPh), \nu(CCC)Ph\}$	1119,	1157,	1160.	1120,	1154,1160.
	1119,	1158,1163.	1109,	1154,1160.	1120,	1156,1165.
	1130,	1158.	$\nu(P-N-C)$	1020.	1206,	1011
	$\nu(NCC)$	940.	945.	$\{\delta[P(Ph)] + \delta(Ph), \nu(CH)CH, \nu(CC), \nu(COPh), \nu(CCC)Ph, \nu(CCO)Ph\}$	1091,1007,	998,974,926.
	1094,1019,	998,977,932.	1091,1007,	998,980,933	1085,	1050,
	1011,956,	900.	1100,1070,	1065,940.	1073,1050,	1011,945.
	$\{\delta(Ph), \nu(COC), \nu(CC)\}$	846,837.	846,837	843,	837.	847,
	830.	860,845	846,	827.	$\nu(P-CPh)$	803.
	793.	801.	800.	802.	790.	$\delta(Ph)$
	790,745,	695,617.	721,695.	721.	780,722,700	755,725,
	694.	750,725,	697	$\delta(PCPh), \{\delta(CCC)Ph + \delta(CCO)Ph\}$	540,	557,509
	540,	448.	539,	496.	550,530,490.	550
	556,	500,490	$\{\delta(PPh_2) + (macrocyclic vibrations)\}$	473,429,	419,332,	321,247,
	184,	120	475,432,	317,	302,	201,128,
	120	473,428,	419,322,	251,178,	105.	461,430,

412, 203. 473,421, 326,249, 178,115. 460,430, 416,255, 181,121 ν S(Rh-O). 378 387,379 383. ν AS(Rh-O). 336 352,342,329 342. ν (Rh-P). 233,220. 228,216 228. В спектре 2 ν (P-Ph) проявляется в виде небольшого синглета ~ 1307 см⁻¹. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение δ [Ph(P)] $\sim 1120, 1094, 1019$ см⁻¹, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L1 - δ [Ph(P)] $\sim 1119, 1091, 1007$ см⁻¹. В длинноволновой области спектра наблюдаются основные аналитические полосы групп Rh₂(CH₃COO)₄: ν as(Rh-O) ~ 336 см⁻¹, ν s(Rh-O) ~ 378 см⁻¹, Также в этой области проявляются ν (Rh-P) $\sim 230, 217$ см⁻¹, подтверждающие факт комплексообразования. На образование связей P@Rh указывает перераспределение интенсивности и максимумов поглощения сложной полосы δ (PCPh), δ (CCC)Ph + δ (CCO)Ph, наблюдаемых в L1 $\sim 540, 557, 509$ см⁻¹ соответственно. Для 2 эти колебания проявляются в виде асимметричной комплексной полосы с основным поглощением $\sim 545, 539$ см⁻¹. Два разных значения указывают на различные длины связей. В спектре комбинационного рассеяния для области 400-100 см⁻¹ наблюдаются линии связи родий-родий (316, 349 см⁻¹), которые согласуются с расчетами по данным распределения потенциальной энергии по нормальным колебаниям для одинарной связи Rh-Rh [34]. Анализ и расчет термических зависимостей комплекса 2 указывает (табл. 2), что группы Rh₂(CH₃COO)₄, входящие в состав супрамолекулярного комплекса, связаны с L1 внутримолекулярно [35]. Потеря массы до 245 °C незначительна и связана с разрывом межмолекулярных водородных связей, объединяющих молекулы комплексов в супрамолекулярные структуры. Комплекс плавится при 245 °C с разложением. Таблица 2 - Фазовые переходы соединений 2, 3, 4

Соединение	Интервал, °C	Пики ДТГ, °C	Потеря массы, %	Найд.	Вычис.
Соединение 2	0, 230	1,1	1,0	230, 302	245 (экзо) 8,62 8,90 59,72 59,90
Соединение 3	0, 302	189,00	(экзо) 5,55	5,56 55,55 55,56	
Соединение 4	0, 86	85,34	(экзо) 86, 194	5.93 5.95 194, 230	4.44 4.40 230, 302 6.29 6.30 516,66 516,65

Метод порошковой дифрактографии [36] подтверждает индивидуальность соединения 2; сравнение дифрактограмм L1 и 2 показывает наличие интерферентных пиков различного характера, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса (рис. 1). Спектр 2 имеет ярко выраженные пики в области $\theta 6, 20$ град., соответствующие связям Rh-P и каликсрезорциновой матрицы. Рис. 1 - Дифрактограммы L1 - (1) и 2 - (2) В [15] для L1 методом Хартри-Фока (Gaussian 03 bnf/LanL2DZ) рассчитано расстояние между донорными атомами фосфора, составляющее 10-12 Å. Согласно литературным данным [1] межъядерное расстояние Rh-Rh в Rh₂(CH₃COO)₄·2PPh₃ - 2,42, 2,52 Å. Длина связи с аксиальными лигандом Rh-P тоже достаточно большая 2,5 Å. Поэтому совокупность полученных данных позволяет предположить супрамолекулярную разветвленную структуру, связанную межмолекулярно водородными связями. Структурная единица состоит из двух молекул Rh₂(CH₃COO)₄ и одной молекулы L1, где два

фосфиновых центра в верхней или нижней части молекулы L1 координируются в аксиальном положении к связи Rh-Rh биядерного комплекса:

Комплексообразование каликс[4]резорцина L2 с 1. При взаимодействии L2 и 1 в ацетоне выделен устойчивый на воздухе продукт 3. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализов выделенных комплексных соединений показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения диродия(II), в которых соотношение L2: Rh = 1:4. Комплекс 3 диамагнитен и его раствор неэлектропроводен, что указывает на сохранение при синтезе связи (Rh-Rh). В ЭСП L2 содержит полосы бензольного поглощения с $\lambda_{\max} \sim 204, 216, 222, 226$ нм, связанные с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп, и полосы, указывающие на присутствие тетрамерной структуры с $\lambda_{\max} \sim 274, 290$ нм. В ЭСП 3 на сохранение каликсрезорциновой матрицы указывает сложная уширенная полоса в области 200-290 нм, связанная с внутрилигандными переходами ($\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$) с $\lambda_{\max} \sim 285$ нм. На сохранение биядерной шестикоординированной структуры в продукте 3 (раствор в DMSO) указывает поглощение, наблюдаемое в видимой области ЭСП с $\lambda_{\max} \sim 550, 530$ нм [$\pi^*(\text{Rh}) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh})$] и с $\lambda_{\max} \sim 465, 440$ нм [$\pi^*(\text{Rh}) \rightarrow \delta^*(\text{Rh})$]. В области 340-400 нм наблюдаются две полосы с $\lambda_{\max} \sim 380, 390$ нм, связанные с переносом заряда металл-лиганд [20-25]. В спектре ЯМР¹H соединения 3 наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец. Данный факт указывает, что L2 в составе 3 соответствует конфигурации *cis*-изомера и находится в конформации «кресло»: (DMSO-d₆) 5,61 с (4H, CH); 5,45 с (4H, о-СНаром С₆H₂); 6,23 с (4H, м-СНаром, С₆H₂); 6,63 д (8H, о-СНаром, С₆H₄ J=8.1); 7,08 д (8H, м-СНаром, С₆H₄ J=8.1); 8,77 с (8H, OH) [21, 24, 25]. Отсутствие сигналов L1 в спектрах ЯМР³¹P продукта 3 указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одного узкого пика в области 24,00 м.д. (сигнал L2 - 22,00 м.д.) говорит о симметричном строении продукта координации. Константы спин-спинового взаимодействия или КССВ ($|J_{\text{Rh-P}}| = 235$ Гц) подтверждает, что степень окисления родия равна +2 [21-22, 24-27]. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L2 и 3. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L2 и 3 (табл. 1). В области 3000-4000 см⁻¹ наблюдаются широкая полоса с основным поглощением $\sim 3400, 3175$ см⁻¹, указывающая на сохранение в неизменной форме в структуре 3 гидроксогрупп резорцинольных фрагментов L2; увеличение колебательной структуры высокочастотного крыла данных полос указывает на наличие большого числа водородных связей. Частота $\nu(\text{C-C})_{\text{Ph}}$, наблюдаемая в L2 при 1589 см⁻¹, в 3 расщепляется на два средней интенсивности синглета $\sim 1510, 1588$ см⁻¹. В интервалах 1200-1100, 870-820 см⁻¹ наблюдается значительное перераспределение интенсивностей и небольшое понижение значений частот.

Конформа-ционно-зависимые колебания каликсрезорциновой матрицы, соответствующие изомеру в конформации «кресло» для 3 наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1160, 1154 \text{ см}^{-1}$ и дублета $\sim 847, 830 \text{ см}^{-1}$. В спектре комплекса 3 $\nu(\text{P-Ph})$ проявляется в виде синглета $\sim 1305 \text{ см}^{-1}$, смещенного по сравнению с L2 на 5 см^{-1} в высокочастотную область спектра. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[\text{Ph(P)}] \sim 1109, 1085, 1050, 1011 \text{ см}^{-1}$, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликс-резорциновой структуры по сравнению с L2 - $\delta[\text{Ph(P)}] \sim 1119, 1091, 1007, 998, 980, 933 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения $\nu\text{AS}(\text{COO}), \nu\text{S}(\text{COO})$ комплекса 3 наблюдаются соответственно $\sim 1550, 1400 \text{ см}^{-1}$. В длинно-волновой области спектра наблюдаются аналитические полосы групп $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$: $\nu\text{as}(\text{Rh-O}) \sim 352, 342, 329 \text{ см}^{-1}$, $\nu\text{s}(\text{Rh-O}) \sim 387, 379 \text{ см}^{-1}$, Также в этой области проявляются $\nu(\text{Rh-P}) \sim 228, 216 \text{ см}^{-1}$, подтверждающие факт комплексообразования. На образование связей P@Rh указывает перераспределение интенсивности и максимумов поглощения сложной полосы $\delta(\text{PCPh}), \delta(\text{CCC})\text{Ph} + \delta(\text{CCO})\text{Ph}$, наблюдаемой в L2 в виде дублета $\sim 539, 496 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Для 3 эти колебания проявляются при $550, 530, 490 \text{ см}^{-1}$ [23-26, 28-33]. В спектре комбинационного рассеяния для области $400\text{-}100 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются линии связи родий-родий ($318, 349 \text{ см}^{-1}$), которые согласуются с расчетами по данным распределения потенциальной энергии по нормальным колебаниям для одинарной связи Rh-Rh [34]. Анализ и расчет термических зависимостей комплекса 3 также указывает на его сложный состав [35]. Кривая ТГ соединения 3 (табл. 2) не имеет характерных ступеней и протекает с постепенной потерей массы в интервале $0, 302^\circ\text{C}$. Убыли массы при повышении температуры до 189°C не происходит, что объясняется процессами размягчения, разрывом водородных связей и дегидратацией, ведущее к появлению и переходам новых фаз, связанных с изменением химического состава смеси. В температурном интервале $189, 302^\circ\text{C}$ происходит основная потеря массы, связанная с плавлением и разложением комплекса. Большой пик, предваряющий плавление, указывает на значительное количество водородных связей и на шитую структуру комплекса. Поэтому температурой плавления 3 является температура окончания интервала разрыва водородных связей (экзопик при $188,35^\circ\text{C}$). Конечными продуктами разложения будут термически устойчивые остатки, представляющие собой смесь нестехиометрических соединений родия. В ИК спектрах остатков реакционных смесей обнаружены полосы, соответствующие $\nu(\text{CPh-Br}) \sim 669 \text{ см}^{-1}$. Мы полагаем, что при комплексообразовании происходит перегруппировка фос-форсодержащего центра. В системе «L2-1-ацетон» происходит разрушение квазифосфониевой соли $\text{L-P} + \text{Ph}_3 \cdot \text{Br}$ с выделением бромистого фенила и нуклеофильное присоединение 1 к L-PPh_2 . Метод порошковой дифрактографии [36] показывает наличие интерферентных пиков различного характера в дифрактограммах L2 и 3,

подтверждающее индивидуальность соединения 3 (рис. 2). Спектр 3 в отличие от спектра L2 в области Θ 15,25 град. имеет два пика слабой интенсивности, один из которых явно относится к структуре каликсрезорцина, а второй – к связям родий-фосфор. Рис. 2 – Дифрактограммы L2 - (1) и 3 - (2) Сравнительное исследование дифрактограмм L1, L2 и 2, 3 указывает на различный способ координации фосфорсодержащих донорных центров с $Rh_2(CH_3COO)_4$ Спектры 2 и 3 имеют различные профили, сравнение которых позволяет сделать вывод о более высокой степени кристалличности продукта 2 - предположительна внутримолекулярная координация двух комплексов $Rh_2(CH_3COO)_4$ (одного по верхнему и одного по нижнему ободам молекулы L1). В свою очередь в 3 координация двух комплексов $Rh_2(CH_3COO)_4$ происходит между двумя молекулами L2 по фосфорсодержащим центрам. Структура 3 представляется сшитой комплексами $Rh_2(CH_3COO)_4$, близка к полимерной и поэтому менее кристаллична. Совокупность полученных данных позволяет предположить супрамолекулярную разветвленную структуру, связанную межмолекулярно комплексами $Rh_2(CH_3COO)_4$, где два фосфиновых центра двух молекул L2 координируются в аксиальном положении к связи Rh-Rh биядерного комплекса: Комплексообразования каликс[4]резорцина L3 с 1. При взаимодействии L3 и 1 в ацетоне выделен устойчивый на воздухе продукт 4. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализа выделенных комплексных соединений показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения диродия(II), в которых соотношение L3: Rh = 1: 4. Комплекс 4 диамагнитен и его раствор неэлектропроводен, что указывает на сохранение при синтезе связи (Rh-Rh). В ЭСП L3 наблюдаются полосы бензольного поглощения с $\lambda_{max} \sim 220, 233, 237, 241$ нм, связанные с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп; полосы, указывающие на присутствие тетрамерной структуры с $\lambda_{max} \sim 276, 288$ нм; полосы поглощения с $\lambda_{max} \sim 300, 310$ нм, связанные с $(n \rightarrow \pi^*)$ -переходами свободной пары электронов азота. В ЭСП 4 на сохранение каликсрезорциновой матрицы указывает сложная уширенная полоса в области 200-300 нм, связанная с внутримолекулярными переходами ($\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$) с $\lambda_{max} \sim 295$ нм. На сохранение биядерной шестикоординированной структуры в продукте 4 (раствор в DMSO) указывает поглощение, наблюдаемое в видимой области ЭСП с $\lambda_{max} \sim 547, 532$ нм [$\pi^*(Rh) \rightarrow \sigma^*(Rh)$] и с $\lambda_{max} \sim 465, 440$ нм [$\pi^*(Rh) \rightarrow \delta^*(Rh)$]. В области 340-400 нм наблюдаются две полосы с $\lambda_{max} \sim 370, 395$ нм, связанные с переносом заряда металл-лиганд [20-25]. В спектре ЯМР¹H соединения 4 наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец. Данный факт указывает, что L3 в составе 4 соответствует конфигурации ctt-изомера и находится в конформации «кресло»: (D6-DMSO) 5,61 с (4H, CH); 5,45 с (4H, o-SНаром, C6H2); 6,23 с (4H, m-SНаром, C6H2); 6,63 д (8H, o-SНаром, C6H4 J=8.1); 7,08 д (8H, m-SНаром, C6H4 J=8.1); 8.77 с (8H, OH) [21, 24, 25]. Отсутствие

сигналов L3 в спектрах ЯМР³¹P продукта 4 указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одного узкого пика в области 29,76 м.д. (сигнал L3 - 45,37 м.д.) говорит о симметричном строении продукта координации; КССВ ($\nu_{\text{Rh-P}} = 488$ Гц) подтверждает, что степень окисления родия равна +2 [21-22, 24-27]. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L3 и 4 (табл. 1). В области 3000-4000 см⁻¹ наблюдаются широкая полоса с основным поглощением ~ 3300 см⁻¹, указывающая на сохранение в неизменной форме в структуре 4 гидроксогрупп резорцинольных фрагментов L3. Увеличение колебательной структуры высокочастотного крыла свидетельствует о наличии большого числа водородных связей. Частоты $\nu(\text{C-C})_{\text{Ph}}$ фиксируются в виде асимметричного синглета в области 1600-1480 см⁻¹ с основным поглощением при ~ 1591 см⁻¹ в отличие от спектра L3, в котором основное поглощение приходилось на частоту $\sim 1615, 1600$ см⁻¹ в виде дублета низкой интенсивности. В интервалах 1200-1100, 870-820 см⁻¹ наблюдается значительное перераспределение интенсивностей и повышение значений частот. Конформационно-зависимые колебания каликсрезорциновой матрицы, соответствующие изомеру в конформации «кресло», для 4 наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1158, 1130$ см⁻¹ и дублета $\sim 846, 827$ см⁻¹. В спектре комплекса 4 $\nu(\text{P-Ph})$ проявляется в виде синглета ~ 1293 см⁻¹, смещенного по сравнению с L3 на 6 см⁻¹ в низкочастотную область спектра. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[\text{Ph(P)}] \sim 1110, 1073, 1011$ см⁻¹, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L3 - $\delta[\text{Ph(P)}] \sim 1118, 1087, 997$ см⁻¹. Также в средней области спектра наблюдаются полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям группы $\nu(\text{P-N-C}) \sim 1206, 1011$ см⁻¹, $\nu(\text{CNC}) \sim 945$ см⁻¹ с незначительным сдвигом в коротковолновую область и небольшим увеличением интенсивности [23-26, 29-31]. В работе [37] высказано предположение о том, что в ходе реакции пара-бромбензальдегида с $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$ может происходить разложение аминофосфониевой соли до аминофосфина с выделением бромистого фенила и изменением окраски реакционной смеси. Так, при синтезе соединения 4 цвет реакционной смеси менялся от болотно-зеленого в начале реакции до мутного малиново-красного в конце. Подобное изменение окраски характерно для реакций с амидами кислот P(III). В пользу предположения о координации лиганда с первичным отщеплением фенилбромидов и образованием аминофосфинового центра свидетельствует и тот факт, что в спектре соединения 4 присутствуют частоты, характерные для связей P-N, P-CPh, N-CCH. Полосы поглощения $\nu\text{AS}(\text{COO})$, $\nu\text{S}(\text{COO})$ комплекса 4 наблюдаются соответственно $\sim 1502, 1400$ см⁻¹. В длинноволновой области спектра наблюдаются основные аналитические полосы групп $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$: $\nu\text{as}(\text{Rh-O}) \sim 342$ см⁻¹, $\nu\text{s}(\text{Rh-O}) \sim 383$ см⁻¹, Также в этой области проявляются

$\nu(\text{Rh-P}) \sim 228 \text{ см}^{-1}$, подтверждающие факт комплексообразования. На образование связей $\text{P}^{\oplus}\text{Rh}$ указывает перераспределение интенсивности и максимумов поглощения сложной полосы [$\delta(\text{PCPh})$, $\delta(\text{CCC})\text{Ph} + \delta(\text{CCO})\text{Ph}$], наблюдаемой в L3 в виде дублета $\sim 539, 496 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Для 4 эти колебания проявляются при 556, 500, 490 см^{-1} . [23-26, 28-33]. В спектре комбинационного рассеяния для области 400-100 см^{-1} наблюдаются линии связи родий-родий (308, 340 см^{-1}), которые согласуются с расчетами по данным распределения потенциальной энергии по нормальным колебаниям для одинарной связи Rh-Rh[34]. Анализ и расчет термических зависимостей комплекса 4 указывает на его сложный состав [35]. Кривая ТГ соединения 4 имеет четыре характерные ступени потери массы (табл. 2). Убыли массы при повышении температуры до 86°C не происходит. Это объясняется процессами размягчения, разрывом водородных связей и дегидратацией. В температурном интервале 194, 302°C происходит основная потеря массы, связанная с плавлением и разложением комплекса. Большой пик, предваряющий плавление, указывает на значительное количество водородных связей и на полимерную структуру комплекса. Поэтому температурой плавления комплекса является температура окончания интервала разрыва водородных связей (экзопик при 193,61°C). В ИК спектрах остатков реакционных смесей обнаружены полосы, соответствующие $\nu(\text{CPh-Br}) \sim 665 \text{ см}^{-1}$. Мы полагаем, что при комплексообразовании происходит перегруппировка фосфорсодержащего центра под влиянием сильной кислоты Льюиса. В системе «L3-1-ацетон» происходит разрушение квазифосфониевой соли $\text{L-P} + \text{Ph}_2\text{N}^+\text{Et}_2 \cdot \text{Br}^-$ с выделением свободного PhBr и нуклеофильное присоединение 1 к $\text{L-PPhN}^+\text{Et}_2$. Поэтому совокупность полученных данных позволяет предположить супрамолекулярную разветвленную структуру, связанную межмолекулярно комплексами $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$, где два аминокислотных центра двух молекул L2 координируются в аксиальном положении к связи Rh-Rh биядерного комплекса: Заключение В системе «квазифосфониевая соль-полярный апротонный растворитель-кислота» происходит разложение квазифосфониевой соли до простого фосфина. Далее реакции каликсрезорцинов, функционализированных различными фосфиновыми фрагментами, проходят по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов атома фосфора с сохранением степени окисления диридия(II). Авторы выражают благодарность д.х.н. проф. Е.Л. Гавриловой и к.х.н. А.А. Наумовой за предоставление для работы Р-функционизированных каликс[4]резорцинов.