

Введение В последние годы разрабатываются новые технологии, удовлетворяющие экологическим требованиям и способные конкурировать с природными каталитическими системами [1-4]. Потенциальный интерес для создания веществ с заданным характером биологического или каталитического действия представляют каликс[4]резорцины, функционально замещенные различными типами фосфорсодержащих групп, к таким относится фосфорильная группа $-P=O$ [5]. Модифицированные фосфорильной группой каликс[4]резорцины способны участвовать в координации ионов металлов [6, 7]. Ионы металлов, используемые для создания металлокомплексных систем, различны и среди них выделяются платиновые [8]. Все ионы металлов согласно классификации Пирсона можно подразделить на жесткие и мягкие кислоты. Так, например, по своим свойствам ионы $Pt(IV)$ приближаются к акцепторам класса «а» и образует достаточно прочные комплексы с участием ОН-ионов и, следовательно, с фрагментами типа $(-ORO-)$, $(-ROH)$. По свойствам $PtCl_4$ - типичная апротонная кислота [9, 10]. В отличие от $PtCl_4$ соединения диродия(II) выступают в роли дифункциональной кислоты Льюиса. Так, например, карбоксилатные комплексы $Rh(II)$ образуют молекулы $Rh_2(O_2CCH_3)_4(L)_2$ и поэтому могут использоваться как строительные блоки в супрамолекулярных структурах [11, 12]. В связи с этим нами исследовано взаимодействие тетрахлорида платины и карбоксилата ди-родия(II) с каликс[4]резорцином, модифицированным группой $Ar-P(O)(OEt)_2$ в ацетоне[13]: Экспериментальная часть Спектры ЯМР¹H и ЯМР³¹P регистрировали на приборе «Bruker MSL-400» (400,13 МГц и 166,93 МГц соответственно), относительно сигналов остаточных протонов растворителя (¹H) и внешнего стандарта (³¹P) – 85%-ной 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) и $PtCl_4$ (соединение 2) получены согласно [14, 15]; идентифицировали по данным рентгенофлуоресцентного и элементного анализов, ИК и КР спектроскопии; L получен согласно [5, 13]. Растворители очищали по стандартным методикам [16]. Методика комплексообразования 1 с L. В атмосфере аргона к раствору

0,053 ммоль лиганда в ацетоне при перемешивании прикапывали раствор 0,106 ммоль соединения 1. Реакционная смесь перемешивалась ~7 часов при 50-55 °С. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок отфильтровывали, отмывали от примесей этанолом 3х5 мл. Сушили в вакууме 40 °С (0,06 Тторр) над Al₂O₃ до постоянной массы. Расчет исходных веществ для синтеза, выход конечных продуктов приведен для L: 1 = 1: 2. Октаацетато(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)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-додека-ен)тетрародий(II) или соединение 3 светло-коричневого цвета: выход 0,150 г (~60 %); Тпл(разл)=235 °С; растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): С 49,50; Н 5,20; Р 6,25; Rh 10,50. С₈₄Н₁₀₄О₃₆Р₄Rh₄; вычислено (%): С 49,95; Н 5,15; Р 6,14; Rh 10,21. Методика комплексообразования 2 с L. В атмосфере аргона к раствору 0,0175 ммоль лиганда в ацетоне при перемешивании прикапывали раствор 0,03 ммоль соединения 1. Реакционная смесь перемешивалась 7 часов при 50-55 °С. Раствор упаривали в вакууме. Полученный осадок отфильтровывали, отмывали от примесей этанолом 3х5 мл. Сушили в вакууме 40 °С (0,06 Тторр) над Al₂O₃ до постоянной массы. Расчет исходных веществ для синтеза, выход конечных продуктов приведен для L: 1 = 1: 2. Гексахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)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)-диплатина(IV) или соединение 4 темно-коричневого цвета: выход 0,030 г (~55 %); Тпл(разл)=371 °С; растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): С 41,50; Н 4,50; Cl 11,00; Р 6,50; Pt 20,00. С₆₈Н₈₀Cl₆O₂₀P₄Pt₂; вычислено (%): С 42,00; Н 4,12; Cl 10,96; Р 6,38; Pt 20,07. Кондуктометрические измерения электропроводности растворов комплексов 3, 4 в DMSO соответственно имеют 155, 157 μS (абсолютный DMSO 152 μS), что указывает на неионный характер соединений. Исследования методом ЭПР не фиксирует парамагнитных продуктов в соединениях 3, 4, что свидетельствует о диамагнитном характере. Результаты и обсуждение Соединение L находится в конформации «конус», где все четыре фосфорильные группы находятся под плоскостью, проходящей через углероды метиновых групп (ссс-изомер) [5]. Образование комплексных соединений, в которых в качестве лиганда будет выступать L, будет находиться под влиянием насыщенной электронной плотности фосфорильного центра, содержащего одну Р=О и две Р-О связи. Потенциальным конкурентом в образовании координационной связи может являться фенолят-ион. Этому может способствовать характер среды, влияющий на состояние L в растворе при синтезе [17]. Известно [18], что фосфорильная связь является хорошим акцептором протонов и более чувствительна к влиянию растворителей. Поэтому растворитель должен обладать достаточной диэлектрической

проницаемостью для диссоциации соли на ионы и как можно слабее сольватировать катион и анион, не создавая конкуренцию каликсрезорцину в процессе комплексообразования [19]. Комплексообразование каликс[4]резорцина L с 1. Взаимодействием L и 1 в ацетоне выделен устойчивый на воздухе продукт 3. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализа выделенных продуктов показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения диродия(II), в которых соотношение L: Rh = 1:4. Комплекс 3 диамагнитен и его раствор неэлектропроводен, что указывает на сохранение при синтезе связи (Rh-Rh). Также на сохранение биядерной структуры и связи (Rh-Rh) в продукте 3 (раствор в DMSO) указывает поглощение, наблюдаемое в видимой области ЭСП с $\lambda_{\text{max}} \sim 560$ нм [$\pi^*(\text{Rh}) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh})$] и с $\lambda_{\text{max}} \sim 430$ нм [$\pi^*(\text{Rh}) \rightarrow \delta^*(\text{Rh})$]. Полосы переноса заряда лиганд-металл (ПЗЛМ) сдвинуты в видимую область и маскируются полосами d-d переходов. Каликсрезорциновая структура представлена в ЭСП полосой при $\lambda_{\text{max}} \sim 290$ нм. Также наблюдаются полосы в области 230-260 нм, связанные как с поглощением ароматических фрагментов макроцикла, так и с поглощением переноса заряда металл-лиганд. ЭСП L содержит полосы бензольного поглощения, связанные с переходами π -электронов с $\lambda_{\text{max}} \sim 221, 233, 237, 241, 266$ нм и полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 284, 288$ нм, указывающие на тетрамерную каликсрезорциновую структуру [6, 20-27]. Спектры ЯМР¹H продукта 3 (D₆-DMSO) содержат все сигналы L с немного измененными химическими сдвигами и сигналы протонов ацетатных групп [5, 13]. Известно, что атомы родия соединения 1 могут образовывать связи по кислороду фосфорильной группы [28, 29]. Участие кислорода фосфорильной группы в координации подтверждается данными ЯМР³¹P спектроскопии. В спектре ЯМР³¹P продукта 3 наблюдается один резонансный сигнал фосфора в области $\delta_P = 18,02$ м.д. ($\delta_{PL} = 20,98$ м.д.), смещенный в сильное поле по сравнению с L на 2.96 м.д. Отсутствие сигналов L в спектрах ЯМР³¹P продукта 3 указывает на эквивалентность и участие в комплексообразовании всех четырех фосфорильных групп макроцикла с образованием связи одного типа [30]. В ИК спектрах полосы поглощения валентных колебаний связей Rh←OP=O для фосфорильных групп наблюдаются ~ 440 см⁻¹ [28, 31]. Полосы поглощения валентных колебаний связей Rh-O, характерные для ацетатных групп, наблюдаются в спектре поглощения ниже 400 см⁻¹: $\nu_{AS}(\text{Rh-O}) \sim 348$ см⁻¹, $\nu_S(\text{Rh-O}) \sim 358, 378$ см⁻¹ [32]. Валентные и деформационные колебания мостиковых ацетатных групп, проявляющиеся в области 1300–1600 см⁻¹, могут накладываться на скелетные колебания ароматических связей $\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$. Следует отметить, что все полосы в этой области имеют асимметричные размытые контуры с незначительным расщеплением, свидетельствующее о наложении колебаний $\nu_{AS}(\text{CCO})$ $\nu_S(\text{CCO})$ мостиковых ацетатных групп на $\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$, поскольку все эти колебания в ИК спектрах проявляются в виде интенсивных синглетных

полос. Полосы поглощения $\nu(\text{AS}(\text{COO}))$ наблюдаются совместно с $\nu(\text{CC})\text{AR}$ при $\sim 1593, 1558, 1511 \text{ см}^{-1}$; $\nu(\text{S}(\text{COO}))$ наблюдаются совместно с $\delta(\text{CH}_2)$ и $\nu(\text{P-Ph})$ при $\sim 1455, 1407 \text{ см}^{-1}$ [18, 25, 32, 33, 34]. Колебания $\nu(\text{Rh-Rh})$ для биядерных комплексов родия с ацетатными мостиками согласно расчету Таблица 1 – Отнесение основных колебательных частот в ИК спектрах L, 3, 4 отнесение L 3 4

$\nu(\text{O-H})$. 3633, 3512, 3329, 3188 3196. 3370 $\nu(\text{CH})\text{Ph}$. 3050. - - $\{\nu(\text{CH})\text{CH}, \nu(\text{CH})\text{CH}_3\}$. 2923, 2854. 2727 2854 $\nu(\text{CC})\text{Ph}$ 1618, 1601, 1503 1602, 1593, 1511 1602, $\nu(\text{AS}(\text{CCO}))$ 1558 - $\nu(\text{S}(\text{CCO}))$ 1455 - $\{\delta(\text{CH})\text{CH} + \nu(\text{P-Ph}) + \nu(\text{CH})\text{CH}_3\}$. 1403, 1335, 1290. 1407 1335, 1290 $\nu(\text{P=O})$. 1209. 1215. 1189 $\nu(\text{P-O-C}_2\text{H}_5) + \delta[\text{Ph}(\text{P})], \delta(\text{Ph}), \nu(\text{CH})\text{CH}, \nu(\text{CCC})\text{Ph}, \nu(\text{CPhO}), \nu(\text{CC})\}$. 1176, 1157, 1132. 1162, 1157, 1130. 1176, 1163, 1157. $\{\delta[\text{Ph}(\text{P})] + \delta(\text{Ph}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CH})\text{CH}, \nu(\text{CPhO}), \nu(\text{CCC})\text{Ph}, \nu(\text{CCO})\text{Ph}\}$. 1110, 1083, 1040, 1016, 998, 961, 926. 1095, 1049, 1018, 975. 1083, 1019, 975 $\{\delta(\text{Ph}), \nu(\text{COC}), \nu(\text{CC})\}$. 844. 844. 847. $\{\nu(\text{P-CPh}) + \delta(\text{Ph})\}$. 804, 777, 693. 795, 767, 721, 693. 800, 722, 710. $\{\delta(\text{CCC})\text{Ph}, \delta(\text{CCO})\text{Ph} + \delta(\text{PCPh}) + (\text{PhPO}) + \delta(\text{CPO})\}$. 635, 603, 562, 538, 476. 634, 603, 564, 476. 600, 568, 470 $\nu(\text{Rh-OP=O})$ 440 $\nu(\text{AS}(\text{Rh-O}))$ 348 $\nu(\text{S}(\text{Rh-O}))$ 358, 378 $\nu(\text{Rh-Rh})$ 349, 318 $\nu(\text{Pt- OP=O})$ 413 $\nu(\text{Pt-Clterm})$ 389, 348. $\nu(\text{Pt}_\mu\text{Cl})$ 280. наблюдаются в спектре комбинационного рассеяния (КР) в области 300–350 см^{-1} [27]. В спектре КР фиксируются линии средней интенсивности, принадлежащие $\nu(\text{Rh-Rh}) \sim 349, 318 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, все эти данные свидетельствует в пользу сохранения и вхождения в состав продукта 3 биядерной структуры типа «фонарика» со связью Rh-Rh. Следует отметить, что в спектре 3 наблюдаются полосы поглощения, свидетельствующие о присутствии в молекулах комплексных соединений каликсрезорцинового остова (табл. 1) [35, 36].

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

Комплексообразование каликс[4]резорцина L с 2. Взаимодействием L и 2 в ацетоне выделен устойчивый на воздухе продукт 4. Результаты элементного и рентгенофлуоресцентного анализа выделенных комплексных соединений показывают, что независимо от соотношения реагентов образуются комплексные соединения Pt(IV), в которых соотношение L: Pt = 1:2. В ЭСП L (раствор в DMSO) наблюдаются полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 288, 284 \text{ нм}$, указывающие на наличие тетрамерной структуры и уширенная полоса бензольного поглощения в области 270–220 нм. В ЭСП комплекса 4 (раствор в DMSO), помимо уширенных полос внутрилигандных переходов с $\lambda_{\text{max}} \sim 290, 266-220 \text{ нм}$, в видимой области наблюдается полосы d-d переходов с $\lambda_{\text{max}} \sim 340, 370, 450, 479, 490 \text{ нм}$, характерные для октаэдрической конфигурации Pt(IV). Кроме того, наблюдаются полосы переноса заряда с $\lambda_{\text{max}} \sim 203, 270, 295, 306 \text{ нм}$ [20–23, 25, 29]. Спектры ЯМР¹H продукта 4 (D₆-DMSO) содержат все сигналы L с немного измененными химическими сдвигами [5, 13]. Участие кислорода

фосфорильной группы в координации подтверждается данными ЯМР³¹P спектроскопии. В спектре ЯМР³¹P продукта 4 наблюдается один резонансный сигнал фосфора в области $\delta P = 19,38$ м.д. ($\delta PL = 20,98$ м.д.), смещенный в сильное поле по сравнению с L на 1,60 м.д. Отсутствие сигналов L в спектрах ЯМР³¹P продукта 4 указывает на эквивалентность и участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфорильных групп макроцикла с образованием связи одного типа и симметричном строении продукта координации. Геминальная константа спин-спинового взаимодействия (KCCB) $2J_{P0Rh} = 358$ Гц указывает на образование комплекса Pt(IV). Несколько пониженное значение $2J_{P0Rh}$ связано с образованием связи через кислород фосфорильной группы [2, 4, 10, 30, 37]. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L и 4 [4, 8-10, 18, 21-22, 25, 29, 31, 33-37]. Основными аналитическими полосами в ИК спектре для L являются полосы поглощения, связанные с колебаниями фосфорильной группы и ее окружения. Валентное колебание фосфорильной группы, частота которого определяется электроотрицательностью заместителей у атома фосфора, проявляется в спектре L в области 1209 см⁻¹ интенсивной полосой. Причем, в этой области совместно с $\nu(P=O)$ наблюдаются колебания групп $\nu(Ph-P) \sim 1290, 1335$ см⁻¹ и конформационно зависимые колебания каликс-резорциновой матрицы совместно с колебаниями $\nu(P-O-C_2H_5) \sim 1176$ см⁻¹ в виде широкой расщепленной полосы. Деформационные колебания связей $(Ph-P) \sim 1083, 1016$ см⁻¹ проявляются совместно с колебаниями каликсрезорциновой матрицы. На частоту поглощения и интенсивность данных полос влияет процесс комплексообразования. В спектре комплекса 4 частота $\nu(P=O)$ смещается в низкочастотную область на 20 см⁻¹ и приобретает значение 1189 см⁻¹, теряя интенсивность. Данный факт указывает на образование связей $P=O \rightarrow Pt$. Полоса поглощения $\nu(P-O-C_2H_5)$ смещается в низкочастотную область на 14 см⁻¹ и приобретает значение 1163 см⁻¹; полосы поглощения $\nu(Ph-P)$ смещаются в высокочастотную область соответственно на 10 и 42 см⁻¹ и проявляется в виде двух синглетов разной интенсивности $\sim 1300, 1377$ см⁻¹. Одновременно с изменением частот колебаний характеристических полос наблюдается значительное перераспределение интенсивности всех полос поглощения области 1400-1000 см⁻¹. На сохранение в 4 каликс-резорциновой структуры, соответствующей конформации «конус», указывает широкая комплексная полоса перекрывающихся колебаний в виде триплета с максимумами 1189, 1163, 1157 см⁻¹ и широкая полоса с максимумом при 847 см⁻¹. В диапазонах 800-500 см⁻¹ в спектре L находятся полосы, относящиеся к $\delta(Ph) \sim 804, 777$ см⁻¹ и комплексные полосы, включающие деформационные колебания углов связей групп PhPO, CPO совместно с $\delta(CCC)Ph, \delta(CCO)Ph \sim 562, 538$ см⁻¹. На образование связей $Pt \leftarrow OP=O$ указывает значительные изменения в положении и соотношении интенсивностей максимумов поглощения сложной полосы $\{\nu(P-CPh) + \delta(Ph)\} \sim 800, 722, 710$ см⁻¹, $\{\delta(CCC)Ph, \delta(CCO)Ph + \delta(PCPh) +$

$(\text{PhPO}) + \delta(\text{CPO})\} \sim 600, 568 \text{ см}^{-1}$. Металл-комплекс-соединитель оказывает возмущающее действие на систему сопряжения лиганда, приводя к стерическому эффекту координации, что выражается в изменении углов всех связей вышеприведенных групп. Образование связей $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Pt}$ подтверждают изменения, наблюдаемые в длинноволновой области спектра. Полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{Pt}-\text{OP}=\text{O}$ для фосфорильных групп в ИК спектре наблюдаются $\sim 413 \text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения валентных колебаний связей $\text{Pt}-\text{Cl}$ наблюдаются в спектре поглощения ниже 400 см^{-1} уширенными совместно с колебаниями каликсрезорциновой матрицы: $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}}) \sim 389, 348 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Pt}\mu\text{Cl}) \sim 280 \text{ см}^{-1}$. Подобный характер колебаний связей $\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}}$ и $\text{Pt}\mu\text{Cl}$ указывает на транс-конфигурацию координационного узла. Частоты $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$ фиксируются в виде ассиметричных комплексных полос в области $1600\text{-}1490 \text{ см}^{-1}$ с основным поглощением при $\sim 1602 \text{ см}^{-1}$. В ближней области спектра $2850\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются широкая дублетная полоса, указывающая на сохранение в неизменной форме в структуре комплекса ОН групп резорцинольных фрагментов (табл. 1). Кривая ТГ соединения 4 имеет три характерные ступени потери массы (рис. 1, табл. 2). Наибольшая потеря массы наблюдается в интервале $25\text{,}325^\circ\text{C}$, однако кривая ТГ в этой области не имеет явно выраженного пика. Это объясняется наличием в структуре большого числа водородных связей, удерживаемых данным соединением. Таблица 2 - Фазовые переходы 4 интервал, $^\circ\text{C}$ Пики ДСК, $^\circ\text{C}$ Потеря массы, % Найд. Вычис.

25,325	105	(эндо)	40,00	40,10	325,375	371,37	(экзо)	7,50	7,46	375,500	- 3,32	3,31	560,82
560,87													

 В интервале $325\text{,}375^\circ\text{C}$ наблюдается интенсивный экзоэффект, связанный с термоокислительной деструкцией (плавление с разложением 371°C). Подобный вид ТГ/ДСК указывает на высокую кристалличность соединения [38]. Рис. 1 - Зависимости ТГ/ДСК комплекса 4 Метод порошковой дифрактографии [39] подтверждает индивидуальность соединения 4; сравнение дифрактограмм L и 4 показывает наличие интерферентных пиков различного характера, свидетельствующих об образовании устойчивого комплекса (рис. 2). В спектре L в области $\Theta 5\text{,}30$ град наблюдается широкая интенсивная полоса. Для данной полосы вследствие комплексообразования между L и 2 в спектре 4 изменяется профиль, положение и интенсивность; появляются новые интерферентные пики, указывающие на высокую степень кристалличности комплексного соединения по сравнению с лигандом. Данные пики относятся к связям $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Pt}$, $\text{Pt}-\text{Cl}$. О сохранении каликс-резорциновой матрицы свидетельствует неизменность пиков в области $\Theta 40\text{,}55$ град. Рис. 2 - Дифрактограммы L - (1) и 4 - (2) Таким образом, координационный полиэдр комплекса 4 является симметричным; его структура сшита с соседними полиэдрами хлоридными мостиками и фосфорильными центрами, образуя линейную супрамолекулярную структуру: Заключение Таким образом, при взаимодействии различных апротонных кислот с L в ацетоне разложения ди-этоксифосфорильных групп лиганда не происходит. Реакция

протекает по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов атома кислорода фосфорильной группы с сохранением степени окисления диридия (II) и платины(IV). Авторы выражают благодарность д.х.н. проф. Е.Л. Гавриловой и к.х.н. А.А. Наумовой за предоставление для работы Р-функционализированных каликс[4]резорцинов.