

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 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и PtCl_4 с аминсодержащими 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 ОН-ионов и, следовательно, с фрагментами типа $(-\text{ORO}-)$, $(-\text{ROH})$, 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 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ характерны реакции по механизму нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}1$ [9-13]. С целью изучения влияния различных факторов (природы растворителя, иона металла и лиганда) на процессы комплексообразования нами было исследовано взаимодействие $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и PtCl_4 с каликс[4]резорцинами, модифицированными по нижнему ободу молекулы фрагментами $\{-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}$ или $\{-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\}$ [14-16]. Процессы изучались в растворителях с неодинаковыми сольватирующими свойствами (ацетон, этанол) и различной устойчивостью к соединениям с кислотными свойствами, таким, как кислоты Льюиса [17, 18]. Экспериментальная часть В работе использовали $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (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 С, Н, 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 °С, скорость нагрева 10°С 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 раствор переходил в малиновый. Перемешивали в течение 60 мин при температуре 50-55°С; выпал мелкодисперсный осадок черного цвета. Полученный осадок отфильтровали, отмыли от примесей этанолом. Сушили в вакууме 40°С (0,06 Тторр) 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-[19.3.1.13,7.19,13.115,19]октакоза-1(25),3, 5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}ди-родий(III) или соединение 3 черного цвета: выход 0,09 г (~51 %); Тпл = 318°С (Тразл = 426°С). Найдено (%): С 51,13; Н 3,99; Cl 18,91; N 3,73; Rh 13,72. С₆₄Н₆₀Cl₈O₈N₄Rh₂; вычислено (%): С 51,13; Н 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°С; выпал мелкодисперсный осадок черного цвета. Полученный осадок отфильтровали, отмыли от примесей этанолом. Сушили в вакууме 40°С (0,06 Тторр) 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-[19.3.1.13,7.19,13.115,19]октакоза-1(25),3, 5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}ди-платина(IV) или соединение 4 черного цвета: выход 0,075 г (~38 %); Тпл (разл) = 364°С. Найдено (%): С 45,55; Н 3,56; Cl 16,85; N 3,32; Pt 23,13. С₆₄Н₆₀Cl₈O₈N₄Pt₂; вычислено (%): С 45,55; Н 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-ами-но)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(III): выход 0,015 г (~40 %); Тпл = 188°С (Тразл = 215°С); найдено (%): С 36,92; Н 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 4a или додекахлоро{(4,6,10, 12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетракис(4-амино)фенил-пентацикло-[19.3.1.13,7.19,13.115,19]октако-за-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-доде-каен)}тетраплатина(IV): выход 0,09 г (~51 %); Тпл = 195°C (Тразл = 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 (3a, 4a). 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 Тпл = 324°C (соединение 5 – C₆₀H₇₆Cl₈O₁₆N₄Rh₄) и Тпл = 359°C (соединение 6 – C₆₀H₆₀Cl₁₆O₈N₄Pt₄). Исследования методом ЭПР не фиксирует парамагнитных продуктов в соединениях 3, 4, 3a, 4a, 5, 6, что свидетельствует о диамагнитном характере. Кондуктометрические измерения электропроводности растворов комплексов 3, 4, 3a, 4a, 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, 3a, 4a, 5, 6 растворяются частично в дихлорэтане, 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 (ctt-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]: [Rh(H₂O)_nCl_{6-n}]ⁿ⁻³ D [Rh(H₂O)_{n-1}(OH)Cl_{6-n}]ⁿ⁻⁴ + H⁺. 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: а) 2R-NH₂ + PtCl₄ = R(H₂)N→Pt(Cl₄)←N(H₂)R; б) R(H₂)N→Pt(Cl₄)←N(H₂)R + 2O=C(CH₃)₂ → (CH₃)₂C=N→Pt(Cl₄)←N=C(CH₃)₂ + 2H₂O. Можно отметить, что в спектрах ИК должны наблюдаться вместо частот аминокгрупп харак-терные 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 несолевую 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 комплексообразования 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 хромо-форных групп и широкую полосу, указывающую на присутствие тетрамерной структуры с $\lambda_{\text{max}} \sim 280, 288$ нм. В ЭСП соединения 1 в воде наблюдается сглаженная полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 506$ нм, указывающая на его полиядерную структуру. Остальные пики интерферируют, образуя уширенное плечо, начинающееся от $\lambda_{\text{max}} \sim 430$ 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 $\lambda_{\text{max}} \sim 279$ нм. Полосы бензольного поглощения испытывают гиперхромный сдвиг ($\lambda_{\text{max}} \sim 220-260$ 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 шести-координированную конфигурацию Rh(III) с $\lambda_{\text{max}} \sim 400, 450, 470$ 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 ($\lambda_{\text{max}} \sim 279$ нм), наблюдаются

новые малоинтенсивные полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}} \sim 500, 520 \text{ нм}$), обусловленные электронными переходами за счет заполнения вакантных орбиталей иона платины несвязанными электронными парами атомов азота лиганда. Полосы бензольного поглощения значительно уширяются, испытывая гипер-хромный эффект, что объясняется наличием в структуре фрагментов со связями $\text{C}=\text{N}$. В ЭСП соединения 2 в воде идентифицируется лишь пик в области $\lambda_{\text{max}} \sim 460 \text{ нм}$, который образует уширенное плечо от $\lambda_{\text{max}} \sim 380 \text{ нм}$ с гиперболически возрастающей интенсивностью по мере уменьшения длины волны. Интенсивное поглощение ниже $\lambda_{\text{max}} \sim 300 \text{ нм}$ не позволяет выявить максимумы поглощения в УФ области, что объясняется сольватацией ионов платины. Таким образом, значительные изменения в интенсивности, в положения 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 ЯМР1Н продуктов 3, 4 (DMSO-d_6) содержат все конформационно-зависимые сигналы L1 с немного измененными химическими сдвигами, указывающие на сохранение конформации «кресло» и конфигурации rctt-изомера [14-16]. Кроме того, наблюдается появление сигналов для протонов нового фрагмента $-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$: $\Delta\delta \sim 0,89\text{-}0,96 \text{ м.д}$ 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 (BBC) $\text{OH}\dots\text{N}$ и межмолекулярных связей (MBC). Основными аналитическими полосами в спектре для L1 являются полосы поглощения, которые связаны с колебаниями фрагментов $\{-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}$ и гидроксогрупп резорциновых фрагментов. В L1 колебания $\nu(\text{NH}) \sim 3480 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{NH}) \sim 3390 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются совместно с валентными колебаниями связи $\nu(\text{OH}) \sim 3544, 3350, 3168 \text{ см}^{-1}$ 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 MBC, BBC. В области $1600\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ совместно с $\nu(\text{CC})_{\text{AR}}$ проявляются $\delta(\text{NH}_2)$ и $\delta(\text{NH}_2)$ в виде двух интенсивных ассиметричных полос с основным поглощением $\sim 1617, 1600 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1520, 1505 \text{ см}^{-1}$ и небольшой полосой при 1553 см^{-1} . В области $1360\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ в виде мультиплетной полосы средней интенсивности проявляются совместно колебания связей аминогрупп и резорциновых фрагментов $\{\delta(\text{CH}), \nu(\text{CO})\} \sim 1284, 1254 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{CN}) \sim 1240, 1214 \text{ см}^{-1}$. В области $1200\text{-}750 \text{ см}^{-1}$ проявляется комплекс колебаний, связанный с различными группами атомов каликсрезорциновой структуры и групп NH_2 (табл. 1), изменения колебаний которых указывает на стерический эффект координации. Причем, для ctt-изомера в области $1180\text{-}1140 \text{ см}^{-1}$ наблюдается

дублетная полоса $\sim 1181, 1157 \text{ см}^{-1}$ с более интенсивной низкочастотной компонентой и два максимума поглощения $\sim 847, 822 \text{ см}^{-1}$, где высокочастотная компонента имеет ассиметричный контур с перегибом $\sim 840 \text{ см}^{-1}$. В интервале $500\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ наблюдается ряд частот деформационных колебаний углов связей $\delta(\text{CCC})\text{AR} \sim 613, 594, 575, 527 \text{ см}^{-1}$. На образования комплексных соединений указывают изменения, выражающиеся в перераспределении интенсивностей, смещении или появлении новых полос. Однако наибольшие изменения испытывают основные аналитические частоты, связанные с колебаниями групп $\{-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}$ и гидро-ксогрупп резорциновых фрагментов. Широкий сложный контур полосы поглощения в области $4000\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ 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

$\nu(\text{O--H})\text{REZ. } 3544, 3350, 3168 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{O--H})\text{REZ, } n(\text{C=N}) \text{ } 3350, 3150 \text{ см}^{-1}$ $3360, 3170 \text{ см}^{-1}$ $n\text{AS}(\text{NH}) \text{ } 3480 \text{ см}^{-1}$ - $n\text{S}(\text{NH}) \text{ } 3390 \text{ см}^{-1}$ - $\nu(\text{CH})\text{от CH, } \nu(\text{CH})\text{от CH}_3. \text{ } 2890, 2960, 2870 \text{ см}^{-1}$ $2892, 2963, 2869 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{CH})\text{от CH } 2895 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{C=O-}). \text{ } 1710 \text{ см}^{-1}$ 1740 см^{-1} $n(\text{C=N}). \text{ } 1670 \text{ см}^{-1}$ 1650 см^{-1} $\nu(\text{CC})\text{AR } 1598, 1510 \text{ см}^{-1}$ $1610, 1580, 1510 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{CC})\text{AR} + \{\delta\text{AS}(\text{NH}_2), \delta\text{S}(\text{NH}_2)\} \text{ } 1617, 1600, 1520, 1505, 1553 \text{ см}^{-1}$ $\delta\text{AS}(\text{CH}_3). \text{ } 1430 \text{ см}^{-1}$ 1430 см^{-1} $\delta(\text{CH})\text{CH. } 1410, 1403 \text{ см}^{-1}$ 1400 см^{-1} 1410 см^{-1} $\delta\text{S}(\text{CH}_3). \text{ } 1385, 1370 \text{ см}^{-1}$ $1380, 1365 \text{ см}^{-1}$ $[\delta(\text{CH}), n(\text{CO})\text{AR}] \text{ } 1284, 1254 \text{ см}^{-1}$ $1300, 1254 \text{ см}^{-1}$ $1284, 1254 \text{ см}^{-1}$ $n(\text{C--N}). \text{ } 1240, 1214 \text{ см}^{-1}$ - $[n(\text{Ar}), n(\text{CH})\text{CH}, n(\text{CAR--O}), \delta(\text{CH})\text{AR}]. \text{ } 1181, 1143. \text{ } 1187, 1148 \text{ см}^{-1}$ $1185, 1151. \text{ } [n(\text{CCC})\text{AR}, n(\text{C--C}), n(\text{CAR--O}), n(\text{CH})\text{CH}, \text{плоские } \delta(\text{CH})\text{AR}, n(\text{CCO})\text{AR}, \delta(\text{CH})\text{AR } 1076, 1019, 998, 948, 929, 916. \text{ } [\text{неплоские } \delta(\text{CH})\text{AR}, n(\text{Ar}), n(\text{C--C})]. \text{ } 847, 840. \text{ } 842, 830 \text{ см}^{-1}$ $848, 839. \text{ } [p(\text{CH}_3, \text{NH}_2) + \text{неплоские } \delta(\text{CH})\text{AR}]. \text{ } 805, 791, 781, 721, 695, 617. \text{ } [\delta(\text{CCC})\text{AR}, \delta(\text{CCO})\text{AR} + \text{rot}(\text{Ar}) + \text{macrocyclic vibrations}] \text{ } 613, 594, 575, 527, 463 \text{ см}^{-1}$ 554 см^{-1} 560 см^{-1} $\nu(\text{Rh--N}). \text{ } 419 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{Rh--Clterm}). \text{ } 328 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{Pt--N}). \text{ } 411 \text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{Pt--Clterm}). \text{ } 333, 344 \text{ см}^{-1}$ комплексобразования. Новые полосы, по-видимому, относятся к валентным колебаниям связей $(\text{O} \cdots \text{HO})$ и (C=N) . В области $1700\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются в виде сильных синглетных полос частоты $n(\text{CC})\text{AR} \sim 1598, 1510 \text{ см}^{-1}$, $n(\text{C=N}) \sim 1670 \text{ см}^{-1}$ - в 3 и $n(\text{CC})\text{AR} \sim 1610, 1580, 1510 \text{ см}^{-1}$, $n(\text{C=N}) \sim 1650 \text{ см}^{-1}$ - в 4. Также наблюдаются полосы в области $1800\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ для $n(\text{C=O-})$ в 3 $\sim 1710 \text{ см}^{-1}$ и в 4 $\sim 1740 \text{ см}^{-1}$. В области $1400\text{--}1360 \text{ см}^{-1}$ для образующегося фрагмента $\text{N=C}(\text{CH}_3)_2$ наблюдается появление новых интенсивных полос деформационных колебаний $\delta\text{S}(\text{CH})\text{CH}_3$, $\delta\text{AS}(\text{CH})\text{CH}_3$ и одновременно значительно возрастает интенсивность полосы $n(\text{CH})\text{CH}_3$ в области $3000\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$. В области $1360\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются лишь по две полосы: в 3 частота $\delta(\text{CH})$ смещается в высокочастотную область на 16 см^{-1} и наблюдаются $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$; частота $n(\text{CO}) \sim 1254 \text{ см}^{-1}$ своего значения не меняет, но профиль полосы становится более широкий. В 4 частоты $\delta(\text{CH})$, $n(\text{CO})$ фиксируется при $1280, 1254 \text{ см}^{-1}$. Наблюдается перераспределение интенсивностей и максимумов поглощения значений частот комплекса колебаний в областях $1200\text{--}750 \text{ см}^{-1}$,

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 см⁻¹ наблюдается в виде дублета и в области 870-820 см⁻¹ в виде двух максимумов поглощения: для 3 при 1187, 1148, 842, 830 см⁻¹ и для 4 при 1185, 1151, 848, 839 см⁻¹. В интервале 500-650 см⁻¹ частота деформационных колебаний углов связей $\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}$ проявляется узким интенсивным синглетом в области ~ 554 см⁻¹ для 3 и ~ 560 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 $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}})$ ~ 328 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 длинно-волновой области спектра комплекса 3 наблюдается новая полоса поглощения $\nu(\text{Rh}-\text{N})$ ~ 419 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 $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}})$. Координационный полиэдр продукта имеет симметричное строение. Частоты $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}})$ для продукта 4 наблюдаются дублетной полосой ~ 344, 333 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 $\nu(\text{Pt}-\text{N})$ ~ 411 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 $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}})$ и $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}})$ по интенсивности сравнимы с полосами внутрелигандных 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 (найденно 16%) и связана с удалением малых молекул, например, межкристаллитных или образующихся в результате разрыва водородных связей.

Большой пик, предвещающий 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 {C₆H₄-N=C(CH₃)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, ЯМР1Н соединений L1, 3, 4, 3а и 4а показало, что в продуктах 3а и 4а 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 3а и 4а 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 ЯМР1Н 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 3а и 4а 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 3а и 4а соответственно. Обычно координация по N(III) приводит к понижению частоты скелетных колебаний связей $\nu(\text{C-N})$. В спектре соединений 3а, 4а 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 азот-содержащих 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 3а или 4а представляют собой супрамолекулярную структуру, в которой атомы азота четырех аминокарилильных 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 аминокарилильных фрагментов 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 аминокарилильных 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 мицеллярных 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 ауксо-хромными 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 $\sim 368, 470$ нм, являясь, по-видимому, полосами переноса заряда. Кроме того, появляется интенсивная полоса $\sim 500-510$ 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 $\sim 376, 492$ нм. Полосы бензольного поглощения и тетрамерной структуры не смещаются, но испытывают значительный гиперхромный эффект. Кроме того, появляются новые полосы $\sim 500-520$ нм, обусловленные d-d переходами. Данные факты указывают, что металлы-комплексобразователи оказывают возмущающее действие на систему сопряжения L1, приводя к возникновению стерического эффекта координации и образованию 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 rccc-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 ~ 1200 см⁻¹ в виде синглетной полосы и при ~ 1090 см⁻¹ как высокочастотная компонента мультиплетной полосы не изменяются. В интервале 500–650 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 $\sim 574-572$ см⁻¹, однако в два раза возрастает ее интенсивность. В области ниже 500 см⁻¹ наблюдается лишь новые полосы частот $\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}}) \sim 327$ см⁻¹. В соединении 6 наблюдается подобная картина. Частоты $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$ наблюдаются при 340, 325 см⁻¹. Мы полагаем, что комплекс 3а или 4а представляют собой супра-молекулярные структуры, в которой атомы родия или платины координируются с гидроксигруппами резорциновых фрагментов. На данный факт указывает значительная возросшая интенсивность полосы в области 570-575 см⁻¹, где обычно в области 600-500 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 каликсрезорциновой 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 каликсрезорцинами, содержащими различные типы аминфрагментов показало, что важным фактором, помимо электронной структуры иона металла и типа аминогрупп, являются свойства растворителей.