

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 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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, фото-калориметр ФЭК-56М-У4-2. Содержание Cl - микро-аналитический 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 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (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 прик-пывали 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 Тторр) над Al₂O₃ до постоянной массы. Расчет исходных веществ для синтеза, выход конечных продуктов приведен для L1: 1 = 1: 4; L2 (L3): 1 = 1: 2. Октахлоротетрадикислород{(4,6,10,12,16, 18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(дифе-

нилфосфино)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(III) или
 соединение 2 бежевого цвета: выход 0,087 г (~70 %); Тпл(разл) = 245°C;
 растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью - в DMSO и DMF.
 Найдено (%): C 51,03; H 3,28; Cl 12,10; P 5,22; Rh 17,92. C₁₀₀H₇₆Cl₈O₁₆P₄Rh₄.
 Вычислено (%): C 51,00; H 3,20; Cl 12,07; P 5,20; Rh 17,50.

Гексахлоро{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагид-рокси-2,8,14,20-тетра[пара-
 (дифенилфосфино)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-доде-каен)}диродий(III) или
 соединение 3 коричневого цвета: выход 0,052 г (~57 %); Тпл(разл) = 260°C;
 растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью - в DMSO и DMF.
 Найдено (%): C 60,90; H 4,20; Cl 11,00; P 6,60; Rh 10,90. C₁₀₀H₈₀Cl₆O₈P₄Rh₂.
 Вычислено (%): C 61,50; H 4,10; Cl 10,92; P 6,56; Rh 10,56.

Гексахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидро-кси-2,8,14,20-тетра[пара-
 (фенил(диэтиламино)-фос-
 фино)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-додека-ен)диродий(III) или
 соединение 4 темно-розового цвета: выход 0,061 г (~60 %); Тпл=235°C
 (Тразл=245°C); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью - в
 DMSO и DMF. Найдено (%): C 54,93; H 5,45; Cl 11,61; N 3,06; P 6,76; Rh 11,23.
 C₈₄H₁₀₀Cl₆N₄O₈P₄Rh₂; вычислено (%): C 52,35; H 5,97; Cl 11,06; N 3,61; P 6,76; Rh
 11,79. Кондуктометрические измерения электропро-водности 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 про-дукта 2 методом ЭПР
 установлено для g-тензора: g₁ = 2,103, g₂ = 2,028, g₃ = 1,974, = 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 устой-чивыми 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-дотивно взаимодействует с атомом брома, переводя его в состояние
 Br⁻, в свою очередь на атоме фосфора остается положительный заряд
 вследствие дефицита электронов. Таким образом, образуется сольватиро-ванная
 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 тиениламинофосфониевых солей [13], а также при систематическом исследовании реакции термического деалкилирования алкиламидофосфоний галогенидов [14-16]. Как известно [3, 17], взаимодействие 1 с различными фосфорсодержащими лигандами проходит по механизму нуклеофильного замещения SN1. 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 октахлоротетрадикислород{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-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(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 Θ 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 каликс-резорциновой матрицы свидетельствует неизменность полос в области Θ 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.

$\nu(\text{CH})$ от CH. 2854. 2854. 2800. 2850. 2831. 2850. $\nu(\text{C}=\text{O})$. 1699. 1700. 1650 $\nu(\text{CC})\text{Ph}$. 1600, 1518. 1599 1589. 1620. 1615, 1600 1600 $\nu(\text{P}-\text{Ph}) + \delta(\text{CH})\text{CH}$. 1438, 1403. 1403. 1463 1410. 1468, 1390. 1463 1403. 1480 1390. $\nu(\text{P}-\text{Ph})$. 1305. 1305. 1300. 1302. 1299. 1301. $\delta[\text{P}(\text{Ph})] + \{\delta(\text{Ph}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CH})\text{CH}, \nu(\text{COPh}), \nu(\text{CCC})\text{Ph}\}$. 1119, 1157, 1160. 1118, 1155, 1160. 1119, 1158, 1163. 1120, 1157, 1163. 1120, 1156, 1165. 1140, 1155, 1162. $\nu(\text{OO})$. 1027 $\nu(\text{P}-\text{N}-\text{C})$. 1020. 1025 $\nu(\text{NCC})$ 940. 958. $\{\delta[\text{P}(\text{Ph})] + \delta(\text{Ph}), \nu(\text{CH})\text{CH}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{COPh}), \nu(\text{CCC})\text{Ph}, \nu(\text{CCO})\text{Ph}\}$. 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. $\nu(\text{P}-\text{CPh})$. 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 $\delta(\text{PCPh}), \{\delta(\text{CCC})\text{Ph} + \delta(\text{CCO})\text{Ph}\}$. 540, 557, 509. 538 420. 539 496. 536. 550 495 $\{\delta(\text{PPh}_2) + (\text{macrocyclic vibrations})\}$. 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 $\nu(\text{Rh}-\text{Cl term})$. 335 340, 320 350, 335. $\nu(\text{Rh}\mu\text{Cl})$. 274 270. $\nu(\text{Rh}-\text{P})$. 225, 210. 204, 191 212, 200. $\delta(\text{Rh}-\text{Cl}), \{\delta(\text{PRhCl}) + \delta(\text{ClRhCl}) + \delta(\text{PRhP})\}$ 171, 158, 124 171, 154, 143 129

Комплексообразование каликс[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 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 низко-спиновую шестикординатную 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 cttt-изомера и находится в конформации «кресло»: (DMSO-d₆) 5,61 с (4H, CH); 5,45 с (4H, o-CHаром C₆H₂); 6,23 с (4H, м-CHаром, C₆H₂); 6,63 д (8H, o-CHаром, C₆H₄ J=8.1); 7,08 д (8H, м-CHаром, 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

δP 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 δP 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 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 и максимумов поглощения сложной полосы { $\delta(PCPh)$, $\delta(CCC)Ph+\delta(CCO)Ph$ }, наблюдаемой в L2 в виде дублета ~ 539, 496 см⁻¹ соответственно. Для 3 эти колебания проявляются в виде широкого синглета при 536 см⁻¹. В области ниже 500 см⁻¹ наблюдаются аналитические полосы связей Rh-P, Rh-Clterm, Rh-m-Cl. Колебания $\nu(Rh-Clterm)$ фиксируются при 340, 320 см⁻¹; $\nu(Rh-m-Cl) \sim 274$ см⁻¹; $\nu(Rh-P) \sim 204, 191$ 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 L2 наблюдаются в виде интенсивного триплета ~ 740, 721, 694 см⁻¹; $\delta(Ph)$ в 3 наблюдаются в виде асимметричного дублета, где высокочастотная полоса при 723 см⁻¹ имеет высокую интенсивность, а низкочастотная полоса при 695 см⁻¹ - малую интенсивность. Аналитические полосы в области 1400-800 см⁻¹ также значительно изменяются. В спектре L2 $\nu(P-Ph)$ проявляется в виде синглета ~ 1300 см⁻¹; в спектре комплекса 3 $\nu(P-Ph)$ практически не смещается и наблюдается синглетом ~ 1302 см⁻¹. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[Ph(P)] \sim 1120, 1088, 1019, 998, 975, 933$ см⁻¹, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L2 - $\delta[Ph(P)] \sim 1119, 1091, 1007, 998, 980, 933$ см⁻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 ~ 1163, 1157 см⁻¹ и дублета ~ 846, 837 см⁻¹. На процесс комплексообразования указывают также изменения, наблюдаемые в области 3000-4000 см⁻¹. В 3 наблюдаются широкая полоса с основным поглощением ~ 3400, 3171 см⁻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 $\nu(\text{C}-\text{C})\text{Ph}$, наблюдаемая в L2 при 1589 см⁻¹, в 3 смещается в высокочастотную область на 10 см⁻¹ и наблюдается в виде широкой полосы низкой интенсивности при 1599 см⁻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 S67,50 S67,46 Соединение 3 0,302 260 (экзо) 10,45 10,46

S10,45 S10,46 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 S12,40 S12,50 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, предваряющий

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 фос-

форсодержащего центра, поскольку в ИК спектрах остатков реакционных

смесей обнаружены полосы, соответствующие $\nu(\text{CPh}-\text{Br}) \sim 669 \text{ см}^{-1}$ [26].

Происходит разрушение квазифосфониевой соли L-P+Ph₃•Br- в системе «L2-1-

ацетон» с выделением бромистого фенила и нуклеофильное присоединение 1 к

L-PPh₂ [16, 24, 28]. Совокупность полученных данных позволяет предположить

супрамолекулярную разветвленную структуру, связанную межмолекулярно

комплексами RhnCl₃n, где два фосфиновых центра двух молекул L2

координируются в аксиальном положении к связи Rh-μCl: 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 $\lambda_{\text{max}} \sim 220, 233, 237, 241 \text{ нм}$,

связанные с переходами ($\pi \rightarrow \pi^*$) с участием хромо-форных групп; полосы,

указывающие на присутствие тетрамерной структуры с $\lambda_{\text{max}} \sim 276, 288 \text{ нм}$;

полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 300, 310 \text{ нм}$, 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 шестикординатную конфигурацию Rh(III) при $\lambda_{\max} \sim 220-240, 285, 305, 320, 410, 420, 430$ 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, о-CHаром, C₆H₂); 6,23 с (4H, м-CHаром, C₆H₂); 6,63 д (8H, о-CHаром, C₆H₄ J=8.1); 7,08 д (8H, м-CHаром, 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 аминфосфину. 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 ассиметричными контурами перекрывающихся колебаний связей собственно каликс-резорциновой матрицы и координационного центра иона металла. На образование связей P $\rightarrow$ Rh указывает перераспределение интенсивности, максимумов поглощения и изменения положения сложной полосы $\{\delta(PCPh), \delta(CCC)Ph + \delta(CCO)Ph\}$, 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-Clterm, Rh-m-Cl. Колебания $\nu(Rh-Clterm)$ фиксируются при 350, 335 см⁻¹; $\nu(Rh-m-Cl) \sim 270$ см⁻¹; $\nu(Rh-P) \sim 212, 200$ 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 $\sim 755, 725, 694$ 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 $\delta[\text{Ph(P)}] \sim 1140, 1087, 1015, 960 \text{ см}^{-1}$, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L3 - $\delta[\text{Ph(P)}] \sim 1120, 1100, 1017, 940 \text{ см}^{-1}$. Конформационно-зависимые колебания каликсрезорциновой матрицы, соответствующие изомеру в конформации «кресло» в 4, также как и в L3, наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1162, 1155 \text{ см}^{-1}$ и дублета $\sim 855, 830 \text{ см}^{-1}$. Также в средней области спектра для 4 наблюдаются полосы поглощения, относящаяся к валентным колебаниям групп $\nu(\text{P-N-C}) \sim 1025 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C-N-C}) \sim 958 \text{ см}^{-1}$ с незначительным сдвигом в коротковолновую область и небольшим увеличением интенсивности. В спектре L3 к этим колебаниям отнесены два асимметричных синглета при 1020 и 940 см^{-1} . В работе [34] установлено, что в ходе реакции пара-бромбензальдегида с $\text{PhP(NEt}_2)_2$ может происходить разложение аминофосфониевой соли до амино-фосфина 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-CPh, N-CCH. На процесс комплексообразования указывают также изменения, наблюдаемые в области 3000-4000 см^{-1} . В 4 наблюдаются широкая полоса с основным поглощением $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$. Интенсивная колебательная структура высокочастотного крыла указывает на присутствие значительного числа меж- и внутри-молекулярных водородных связей. Данные факты также указывают на сохранение в структуре комплекса гидроксогрупп резорцинольных фрагментов L3. Частота $\nu(\text{C-C})\text{Ph}$, наблюдаемая в L3 дублетом $\sim 1615, 1600 \text{ см}^{-1}$, в 4 смещается в высокочастотную область и наблюдается дублетом $\sim 1650, 1600 \text{ см}^{-1}$. Рис. 2 - Зависимости ТГ/ДСК комплекса 4. Метод ТГ/ДСК позволил оценить индивидуальность и термическую устойчивость комплекса 3 [33]. Кривая ТГ соединения 4 (табл. 2) не имеет характерных ступеней и термоллиз протекает с постепенной потерей массы в интервале 0, 302°C. В интервале 214, 265°C происходит основная потеря массы, связанная с плавлением и разложением комплекса. Поэтому температурой плавления 4 является температура окончания интервала разрыва водородных связей (235°C). Большой интервал, предвещающий плавление, указывает на значительное количество водородных связей и на сшитую структуру комплекса. Конечными продуктами разложения будут термически устойчивые остатки, представляющие собой смесь нестехиометрических продуктов окисления родия. В ИК спектрах остатков реакционных смесей обнаружены полосы, соответствующие $\nu(\text{CPh-Br}) \sim 665 \text{ см}^{-1}$, что объясняется перегруппировкой фосфор-содержащего центра при комплексообразовании [15, 24, 26, 28]. В

системе «L3-1-ацетон» происходит разрушение квазифосфониевой соли L-P+Ph₂NEt₂•Br⁻ с выделением свободного PhBr и замещение воды в соединении 1 на L-PPhNEt₂. Совокупность полученных данных позволяет предположить супрамо-лекулярную разветвленную структуру, связанную межмолекулярно комплексами RhnCl_{3n}, где два аминоксифиновых центра двух молекул L3 координируются в аксиальном положении к связи Rh-μCl: Заключение В системе «квазифосфониевая соль-полярный апротонный растворитель-Rh(III)» происходит разложение квазифосфониевой соли до простого фосфина. Далее реакции калекс-резорцинов, функционализированных различными фосфиновыми фрагментами, проходят по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов атома фосфора с сохранением степени окисления Rh(III). Авторы выражают благодарность д.х.н. проф. Е.Л. Гавриловой и к.х.н. А.А. Наумовой за предоставление для работы Р-функционализированных калекс[4]резорцинов.