

Введение Соединения металлов платиновой группы широко используются в различных областях науки и техники. В качестве катализаторов интересны комплексы платины с супрамолекулами [1]. Среди них каликсфосфины - класс молекул, соединяющий ката-литический центр и молекулярный рецептор [2]. Они проявляют различные свойства, благодаря вариации координационного числа атома фосфора от 1 до 6 и существованию в различных состояниях окисления [3-6]. Pt(IV) образует достаточно прочные комплексы с PH_3 и другими соединениями P(III). По свойствам PtCl_4 - типичная апротонная кислота [8-12]. Ранее, в [13, 14] описаны комплексы платины(IV) и родия(III) с азот-и фосфорсодержащими каликс[4]-резорцинами. Экспериментальная часть PtCl_4 (соединение 1) получали согласно [14], идентифицировали по данным рентгенофлуоресцент-ного и элементного анализов, ИК спектроскопии. Растворители очищали по стандартным методикам [15]. L-PPh₂ (L1), L-P+Ph₃Br- (L2), L-P+Ph₂NEt₂Br- (L3) получены согласно [16]: 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». 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 C, H, N, Pt, 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 °C, скорость нагрева 10°C 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). Общая методика комплексообразования 1 с L1, L2, L3. В атмосфере аргона к раствору 0,0175 ммоль лиганда в ацетоне при перемешивании прик-пывали раствор 0,03 ммоль соединения 1. Реакци-онная 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 ве-ществ для синтеза, выход конечных продуктов приведен для L1(L2, L3): 1 = 1: 2. Октахлоро(4,6,10,12,16,18,22,24-Октагидро-кси-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)ди-платина(IV) или соединение 2 желто-коричневого цвета: выход 0,038 г (~58 %); Тпл = 220°C (Тразл = 250°C); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью - в DMSO и DMF. Найдено (%): C 55,00; H 3,75; Cl 12,25; P 5,40; Pt 17,91.

C100H76Cl8O8P4Pt2; вычислено (%): C 54,50; H 3,45; Cl 12,90; P 5,63; Pt 17,71. Октахлоро(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-до-декаен)диплатина(IV) или соединение 3 темно-коричневого цвета: выход 0,036 г (~58 %); Тпл=230°C (Тразл=250°C); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): C 54,50; H 3,50; Cl 12,90; P 5,60; Pt 17,70.

C100H76Cl8O8P4Pt2; вычислено (%): C 54,49; H 3,45; Cl 12,89; P 5,63; Pt 17,72. Октахлоро(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)диплатина(IV) или соединение 4 коричневого цвета: выход 0,033 г (~59 %); Тпл=180°C (Тразл=200°C); растворяется частично в дихлорэтаноле, метаноле, полностью – в DMSO и DMF. Найдено (%): C 47,45; H 4,60; Cl 13,65; N 2,65; P 6,00; Pt 18,95.

C82H96Cl8O8N4P4Pt2; вычислено (%): C 47,49; H 4,63; Cl 13,70; N 2,70; P 5,98; Pt 18,82. Кондуктометрические измерения электропроводности растворов комплексов 2, 3, 4 в DMSO соответственно имеют 153, 155, 154 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 модифицированы по нижнему ободу квазифосфониевыми солями - трифенилфосфинобромидом и диэтиламинофосфино-бромидом соответственно. Подобные функциональные группы стабилизируются при вводе в макроциклическую структуру. Учитывая эти факторы, мы полагаем, что структура координационного полиэдра каждого из лигандов L2 и L3 при комплексообразовании с PtCl₄ претерпит значительные изменения. Для них возможно разложение с образованием простых фосфинов и фосфитов при сольватации в полярных растворителях (к ним относится ацетон) или при взаимодействии с сильными кислотами. Поэтому взаимодействие 1 с каликсрезорцинами, содержащими подобные группы, будет приводить к образованию структур, близких к комплексам с дифенилфосфиновыми лигандами. Так, при сольватации L2 и L3 в ацетоне неподеленная электронная пара атома фосфора п-да-тивно 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 мгновенные диполи. Далее происходит гетеролитический разрыв одной из связей P-Ph; при этом электронная пара остается на атоме фосфора, а фенильный радикал соединяется с бромид-ионом. Ранее протекание подобной реакции наблюдалось в процессе получения тиениламидофосфониевых солей [17], а также при

систематическом исследовании реакции термического деалкилирования алкиламидофосфоний галогенидов [18, 19]. В ходе данного процесса функциональные группы лигандов превратятся в более стабильные дифенилфосфиновую и аминфосфиновую с отщеплением фенилбромидов от L2 и L3. Как известно [7, 8], взаимодействие соединения 1 как сильной кислоты Льюиса с различными фосфорсодержащими нейтральными лигандами проходит по механизму нуклеофильного присоединения. Влияние растворителя на процессы комплексообразования. В процессе образования супрамолекулярного ансамбля протекает две последовательных стадии: десольватация иона металла и его взаимодействие с лигандом. С молекулами растворителя активно взаимодействуют катионы металлов, участвующие во внешнесферной координации, а также атомы донорных центров каликсрезорцинов. Поэтому успешное осуществление синтеза и выделение комплекса в твердом виде зависит от выбора растворителя [20]. Растворитель должен обладать достаточно высокой диэлектрической проницаемостью для диссоциации соли на ионы и в то же время как можно слабее сольватировать катион и анион, чтобы не создавать конкуренцию каликсрезорцину в процессе комплексообразования.

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 Pt(IV), в которых соотношение L1: Pt = 1:2. На присутствие ионов платины в структуре 2 (раствор в DMSO) указывают полосы поглощения в видимой области ЭСР с $\lambda_{\text{max}} \sim 590, 570, 500, 450, 420, 390$ нм, свидетельствующие в пользу октаэдрической формы комплекса Pt(IV), содержащего в своем составе хлорид-ионы и фосфиновые группы. Поглощение каликсрезорциновой матрицы в 2 наблюдается в области 280-300 нм с $\lambda_{\text{max}} \sim 284$ нм. L1 содержит полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 220, 233, 237, 241, 284, 288, 300, 310$ нм, связанные с переходами $n \rightarrow \pi^*$ с участием свободной пары электронов фосфора и переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп [21-26]. В спектре ЯМР¹H соединения 2 наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец. Данный факт указывает, что L1 в составе 2 соответствует конфигурации cttt-изомера и находится в конформации «кресло»: (DMSO-d₆) δ 5,81с (4H; CH); δ 5,77–5,78 2с (2H; o-C₆H₂); δ 5,83–5,92 2с (2H; m-C₆H₂); δ 6,21–6,39 м (2H o-C₆H₂; 2H; m-C₆H₂) [22, 25, 26]. Отсутствие сигналов L1 в спектрах ЯМР³¹P продукта 2 указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одного узкого пика в области 25,47 м.д. (сигнал L1 – -7,00 м.д.) говорит о симметричном строении продукта координации. Большая величина константы спин-спинового взаимодействия или KCCB ($J_{\text{Pt-P}} = 3751$ Гц) указывает на октаэдрическое строение координационного узла с транс-конфигурацией

платины(IV). Подобный тип координации наблюдается для комплексных соединений платины с макроциклическими фосфиносодержащими лигандами [22-23, 25-28]. На процесс комплексообразования указывают изменения, наблюдаемые при сравнительном изучении ИК спектров L1 и 2 [24-27, 29-32]. В области 3000-4000 см⁻¹ наблюдаются широкая полоса с основным поглощением ~ 3300 см⁻¹, указывающая на сохранение в неизменной форме в структуре 2 гидроксогрупп резорцинольных фрагментов L1 (табл. 1). Увеличение колебательной структуры высокочастотного крыла свидетельствует о наличии большого числа водородных связей. Частоты $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Ph}}$ с основным поглощением ~ 1605 см⁻¹ наблюдается в виде ассиметричных комплексных полос в области 1600-1490 см⁻¹ в отличие от спектра L1, где основное поглощение ~ 1600, 1518 см⁻¹. В интервалах 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 ~ 1160, 1157 см⁻¹ и дублета ~ 846, 837 см⁻¹.

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

	L1	2	L2	3	L3	4
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3198	3300	3200	3405	3170	3400
$\nu(\text{CH})_{\text{Ph}}$	3054	3070	3075	3071	3075	3062
$\nu(\text{CH})_{\text{от CH}}$	2854	2840	2800	2871	2831	2860
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1699	1700	1715	1700	1700	1700
$\nu(\text{CC})_{\text{Ph}}$	1600, 1518	1605	1589	1600, 1504	1615, 1600	1600, 1565
$\delta(\text{CH})_{\text{CH}}$	1410	1393	1403	1394	$\nu(\text{P}-\text{Ph}) + \delta(\text{CH})_{\text{CH}}$	1438, 1403
$\nu(\text{P}-\text{Ph})$	1305	1290	1300	1290	1299	1310
$\delta[\text{P}(\text{Ph})] + \{\delta(\text{Ph}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{COPh}), \nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}\}$	1119, 1157, 1160	1115, 1157, 1160	1119, 1158, 1163	1109, 1187, 1163	1120, 1156, 1165	1120, 1180, 1170
$\nu(\text{P}-\text{N}-\text{C})$	1020	1030, 1040	$\nu(\text{NCC})$	940	960	
$\{\delta[\text{P}(\text{Ph})] + \delta(\text{Ph}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{COPh}), \nu(\text{CCC})_{\text{Ph}}, \nu(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$	1091, 1007, 998, 974, 926	1050, 1030, 1000, 920	1091, 1007, 998, 980, 933	1074, 1047, 1023, 1009, 956, 926	1100, 1070, 1065, 940	1080, 1050, 1010, 960
$\{\delta(\text{Ph}), \nu(\text{COC}), \nu(\text{CC})\}$	846, 837	847, 837	843, 837	850, 837	860, 845	855, 830
$\nu(\text{P}-\text{CPh})$	803	793	801	800	802	800
$\delta(\text{Ph})$	790, 745, 695, 617	721, 695	721	752, 728, 693	755, 725	694
$\delta(\text{PCPh}), \{\delta(\text{CCC})_{\text{Ph}} + \delta(\text{CCO})_{\text{Ph}}\}$	540, 557, 509	537	539	496	555, 533, 497	550
$\delta(\text{PPh}_2) + (\text{macrocyclic vibrations})$	473, 429, 419, 332, 321, 247, 184, 120	475, 432, 317, 302, 201, 128, 120	473, 428, 419, 322, 251, 178, 105	479, 464, 433, 411, 190	473, 421, 326, 249, 178, 115	476, 435, 410, 248, 216, 200
$\nu(\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{term}})$	345	390, 365, 344	320	$\nu(\text{Pt}\mu\text{Cl})$	263	262
$\nu(\text{Pt}-\text{P})$	233, 220	232, 225	228	$\delta(\text{Pt}-\text{Cl}), \{\delta(\text{PPtCl}) + \delta(\text{ClPtCl}) + \delta(\text{PPtP})\}$	173, 162, 147	170, 147, 131
	167, 148, 127					

В спектре 2 $\nu(\text{P}-\text{Ph})$ проявляется в виде синглета ~ 1290 см⁻¹, смещенного по сравнению с L1 на 15 см⁻¹ в низкочастотную область спектра. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[\text{Ph}(\text{P})] \sim 1115, 1050, 1030$ см⁻¹, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L1 - $\delta[\text{Ph}(\text{P})] \sim 1119, 1091, 1007$

см-1. На образование связей P@Pt указывает перераспределение интенсивностей и максимумов поглощения наблюдаемой в L1 сложной полосы { $\delta(\text{PCPh})$, $\delta(\text{CCC})\text{Ph} + \delta(\text{CCO})\text{Ph}$ } $\sim 540, 557, 509$ см-1. Для 2 эти колебания проявляются в виде интенсивного синглета при 537 см-1. Колебания $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}})$ ~ 345 см-1 наблюдаются в виде интенсивного синглета, $\nu(\text{Pt}\mu\text{Cl})$ - в виде широкой мультиплетной полосы ~ 263 см-1. Также в этой области проявляются $\nu(\text{Pt-P})$ $\sim 233, 220$ см-1, подтверждающие факт комплексообразования. Колебания связей и углов связей $\delta(\text{Pt-Cl})$ и $\delta(\text{PPtCl}) + \delta(\text{ClPtCl}) + \delta(\text{PPtP})$ лежат в области ниже 200 см-1: $\sim 173, 162, 147$ см-1. Анализ и расчет термических зависимостей комплекса 2 указывает на его сложный состав [33]. Кривая ТГ 2 имеет две характерные ступени потери массы (рис. 1). Термолиз соединения 2 протекает с постепенной убылью массы в интервале 0, 250°C. Потеря массы при повышении температуры до 56°C, объясняется разрывом водородных связей и деакватацией, а также удалением молекул растворителя, как правило, входящих в состав подобных супрамолекулярных ансамблей, что ведет к появлению и переходам новых фаз, связанных с изменением химического состава смеси. Первый эндопик при 117°C связан с плавлением и разложением 2 (табл. 2). Рис. 1 - Зависимости ТГ/ДСК комплекса 2

Таблица 2 - Фазовые переходы 2, 3, 4

Соединение	Интервал, °C	Пики ДТГ, °C	Потеря массы, %	Найд. Вычис.
2	0, 250	76, 130, 117	76, 96 (экзо)	6 S19,57 76, 130 117 (эндо) 4,62 130, 170 155,73 (экзо) 8,94 170, 240 205 (эндо) 6,16 S7,55 240, 250 250 (эндо) 1,39 S27,11 S27,12
3	0, 215	194,25	212 (эндо)	15,07 S15,06 215, 302 225 (экзо) 245 (эндо) 16,44 S16,44 S31,51 S31,50
4	0, 195	181,15	(экзо) 11,48 S11,48 195, 302 235 (эндо) 250(экзо) 280 (эндо) 5,74 S5,73 S17,22 S17,21	

Экзопик при 155,73°C, связан с перекристаллизацией соединения 2. Второй эндопик при 205°C, связан с перегруппировкой координационного полиэдра и дальнейшими превращениями продуктов термоокислительной деструкции комплекса 2. Третий эндопик при 250°C связан с разрушением последнего. В интервале температур 217, 249°C потеря массы незначительна и связана с процессами термических превращений продуктов разложения Pt(IV) и Pt(II) (табл. 2). Полученные зависимости ТГ/ДСК позволили уточнить строение 2 и изучить его термическую устойчивость в пределах температур от 20 до 350°C. Таким образом, координационный полиэдр комплекса 2 является симметричным; его структура сшита с соседними полиэдрами хлоридными мостиками, образуя линейную супрамолекулярную структуру: 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 Pt(IV), в которых соотношение L2: Pt = 1:2. На присутствие ионов платины в структуре 3 (раствор в DMSO) указывают полосы поглощения в видимой и УФ области ЭСП с $\lambda_{\text{max}} \sim 590, 570$,

497, 464, 365, 344, 316, 296, 262, 232, 190 нм, свидетельствующие в пользу октаэдрической формы комплекса Pt(IV), содержащего в своем составе хлорид-ионы и фосфиновые группы. Поглощение каликсрезорциновой матрицы в 3 наблюдается в области 270-290 нм с $\lambda_{\text{max}} \sim 276$ нм. L2 содержит полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 204, 216, 222, 226, 274, 290$ нм, связанные с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп [21-26]. В спектре ЯМР¹H соединения 3 наблюдается удвоение сигналов конформационно зависимых протонов резорцинольных колец. Данный факт указывает, что L2 в составе 3 соответствует конфигурации *ctt*-изомера и находится в конформации «кресло»: (DMSO-d₆) 5,61 с (4H, CH); 5,45 с (4H, *o*-CHаром C₆H₂); 6,23 с (4H, *m*-CHаром, C₆H₂); 6,63 д (8H, *o*-CHаром, C₆H₄ J=8.1); 7,08 д (8H, *m*-CHаром, C₆H₄ J=8.1); 8,77 с (8H, OH) [22, 25, 26]. Отсутствие сигналов L2 в спектрах ЯМР³¹P продукта 3 указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одно-го узкого пика в области 46,55 м.д. (сигнал L2 – 22,00 м.д.) говорит о симметричном строении продукта координации. Величина КССВ ($J_{\text{Pt-P}} = 593$ Гц) указывает на октаэдрическое строение координационного узла с *цис*-конфигурацией платины(IV). Подобный тип координации наблюдается для комплексных соединений платины с макроциклическими фосфиносодержащими лигандами [22-23, 25-28]. 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 ~ 3405 см⁻¹, указывающая на сохранение в неизменной форме в структуре 3 гидроксогрупп резорцинольных фрагментов L2. Увеличение колебательной структуры высокочастотного крыла свидетельствует о наличии большого числа водородных связей. Частоты $\nu(\text{C-C})_{\text{Ph}}$ фиксируются в виде ассиметричных комплексных полос в области 1600-1480 см⁻¹ с основным поглощением при $\sim 1601, 1504, 1485$ см⁻¹ в отличие от спектра L2, в котором основное поглощение приходилось на частоту ~ 1589 см⁻¹. В интервалах 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 3 наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1187, 1163$ см⁻¹ и дублета $\sim 848, 837$ см⁻¹. В спектре комплекса 3 $\nu(\text{P-Ph})$ проявляется в виде синглета ~ 1290 см⁻¹, смещенного по сравнению с L2 на 10 см⁻¹ в низко-частотную область спектра. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[\text{Ph(P)}] \sim 1109, 1074, 1047, 1023, 1009$ см⁻¹, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L2 - $\delta[\text{Ph(P)}] \sim 1119, 1091, 1007, 998, 980, 933$ см⁻¹. На образование связей $\text{P} \rightarrow \text{Pt}$ 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 $\sim 539, 496$ см⁻¹

соответственно. Для 3 эти колебания проявляются в виде трех широких полос $\sim 555, 533, 497 \text{ см}^{-1}$. Колебания $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}}) \sim 344, 365, 390 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются в виде интенсивного синглета, $\nu(\text{Pt}\mu\text{Cl})$ - в виде широкой мультиплетной полосы $\sim 262 \text{ см}^{-1}$. Также в этой области проявляются $\nu(\text{Pt-P}) \sim 232, 225 \text{ см}^{-1}$, подтверждающие факт комплексообразования. Колебания связей $\delta(\text{Pt-Cl})$ и углов связей $\delta(\text{PPtCl}) + \delta(\text{ClPtCl}) + \delta(\text{PPtP})$ лежит в области ниже 200 см^{-1} : $\sim 170, 147, 131 \text{ см}^{-1}$ [24-27, 29-32]. Термолиз соединения 3 протекает с постепенной убылью массы в интервале $0, 302^\circ\text{C}$; кривая ТГ имеет две характерные ступени потери массы (табл. 2). При повышении температуры до 170°C потери массы не происходит, что объясняется процессами размягчения и кристаллизации, ведущее к появлению и переходам новых фаз, связанных с изменением химического состава смеси. В температурном интервале $185, 302^\circ\text{C}$ происходит основная потеря массы, связанная с плавлением и разложением; экзопик при $194,25^\circ\text{C}$ связан с плавлением. Эндопик при 212°C , по-видимому, связан с перегруппировкой координационного полиэдра и дальнейшими превращениями продуктов термоокислительной деструкции комплекса 3. Разложению 3 соответствует экзопик при 225°C . Эндопик при 245°C указывает на образование нестехиометрических соединений платины с кислородом. 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 фосфорсодержащего центра под влиянием сильной кислоты Льюиса. В системе «L2-1-ацетон» происходит разрушение квазифосфониевой соли $\text{L-P} + \text{Ph}_3\text{Br}$ с выделением бромистого фенила и нуклеофильное присоединение 1 к L-PPh_2 . Метод порошковой дифрактографии [34] подтверждает индивидуальность соединения 3; сравнение дифрактограмм L2 и 3 показывает наличие интерферентных пиков различного характера, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса (рис. 2). Таким образом, комплекс 3 является биядерным и имеет симметричное строение: В отличие от 2 в координационном узле комплекса 3 атомы фосфора находятся в цис-положении по отношению к центральному атому платины(IV); обычно цис- и транс изомеры отличаются температурами плавления и количеством полос поглощения связей Pt-Cl в ИК спектре [10, 29]. Рис. 2 – Дифрактограммы L2 - (1) и 3 - (2) 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 Pt(IV) , в которых соотношение $\text{L3: Pt} = 1: 2$. На присутствие ионов платины в структуре 4 (раствор в DMSO) указывают полосы поглощения в видимой и УФ области ЭСП с $\lambda_{\text{max}} \sim 600, 570, 497, 450, 400, 365, 344, 320, 296, 250, 232, 195 \text{ нм.}$, свидетельствующие в пользу октаэдрической формы комплекса Pt(IV) , содержащего в своем составе хлорид-ионы и

аминофосфиновые группы. Поглощение каликс-резорциновой матрицы в 4 наблюдается в области 270-290 нм с $\lambda_{\text{max}} \sim 276$ нм. L3 содержит полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 220, 233, 237, 241, 276, 288, 300, 310$ нм, связанные с переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ с участием хромофорных групп и $n \rightarrow \pi^*$ с участием свободной пары электронов азота [21-26]. 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-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) [26]. Отсутствие сигналов L3 в спектрах ЯМР³¹P продукта 4 указывает на участие в комплексообразовании всех четырех атомов фосфора макроцикла. Наличие одного узкого пика в области 23,86 м.д. (сигнал L3 – 45,37 м.д.) говорит о симметричном строении продукта координации; КССВ ($J_{\text{Pt-P}} = 862$ Гц) указывает на октаэдрическое строение координационного узла с цис-конфигурацией платины(IV). Подобный тип координации наблюдается для комплексных соединений платины с макроциклическими фосфиносодержащими лигандами [27, 28]. 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 ~ 3400 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 двух ассиметричных синглетов в области 1600-1480 см⁻¹ с основным поглощением при $\sim 1600, 1565$ 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 3 наблюдаются в виде двух максимумов поглощения при $\sim 1187, 1170$ см⁻¹ и дублета $\sim 855, 830$ см⁻¹. В спектре комплекса 3 $\nu(\text{P-Ph})$ проявляется в виде синглета ~ 1290 см⁻¹, смещенного по сравнению с L2 на 10 см⁻¹ в низкочастотную область спектра. Наблюдается перераспределение интенсивностей и значительное понижение $\delta[\text{Ph(P)}] \sim 1109, 1074, 1047, 1023, 1009$ см⁻¹, фиксируемых совместно с рядом колебаний каликсрезорциновой структуры по сравнению с L2 - $\delta[\text{Ph(P)}] \sim 1118, 1087, 997$ см⁻¹. Также в средней области спектра наблюдаются полоса поглощения, относящаяся к валентным колебаниям группы $\nu(\text{P-N-C}) \sim 1205, 1011$ см⁻¹, $\nu(\text{CNC}) \sim 940$ см⁻¹ с незначительным сдвигом в коротковолновую область и небольшим увеличением интенсивности. В работе [35] высказано предположение о том, что в ходе

реакции пара-бромбензальдегида с $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$ может происходить разложение аминофосфониевой соли до амино-фосфина 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. На образование связей P@Pt указывает перераспределение интенсивности и максимумов поглощения сложной полосы $\delta(\text{PCPh})$, $\delta(\text{CCC})\text{Ph} + \delta(\text{CCO})\text{Ph}$, наблюдаемых в L3 в виде дублета $\sim 539, 496 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Для 4 эти колебания проявляются в виде двух широких полос $\sim 552, 420 \text{ см}^{-1}$. Колебания $\nu(\text{Pt-Cl}_{\text{term}}) \sim 348, 320 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются в виде интенсивных синглетов, в виде широкой мультиплетной полосы - $\nu(\text{Pt}_{\text{u}}\text{Cl}) \sim 262 \text{ см}^{-1}$. Также в этой области проявляются $\nu(\text{Pt-P}) \sim 248 \text{ см}^{-1}$, подтверждающие факт комплексообразования. В области ниже 200 см^{-1} находятся колебания связей и углов $\delta(\text{Pt-Cl})$, $\delta(\text{PPtCl}) + \delta(\text{ClPtCl}) + \delta(\text{PPtP}) \sim 170, 147, 131 \text{ см}^{-1}$ [24-27, 29-32]. Термолиз соединения 4 протекает с постепенной убылью массы в интервале $0, 302^\circ\text{C}$ и кривая ТГ имеет две характерные ступени (рис. 3). Потери массы при повышении температуры до 175°C не происходит, что объясняется процессами размягчения и кристаллизации, ведущее к появлению и переходам новых фаз, связанных с изменением химического состава смеси. Рис. 3 - Зависимости ТГ/ДСК комплекса 4 В температурном интервале $175, 302^\circ\text{C}$ происходит основная потеря массы, связанная с плавлением и разложением; экзопик при $181,15^\circ\text{C}$ связан с плавлением. Эндопик при 235°C , по-видимому, связан с перегруппировкой координационного полиэдра и дальнейшими превращениями продуктов термоокислительной деструкции комплекса 4. Разложению 4 соответствует экзопик при 250°C . Эндопик при 280°C указывает на образование нестехиометрических соединений платины с кислородом. Полученные зависимости ТГ/ДСК позволили уточнить строение продукта 4 и изучить его термическую устойчивость в пределах температур от 20 до 350°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 фосфор-содержащего центра под влиянием сильной кислоты Льюиса. В системе «L3-1-ацетон» происходит разрушение квазифосфониевой соли $\text{L-P} + \text{Ph}_2\text{NEt}_2 \cdot \text{Br}$ с выделением свободного PhBr и нуклеофильное присоединение 1 к L-PPhNEt_2 . Таким образом, комплекс 4 имеет биядерное симметричное строение: Заключение Таким образом, при сольватации полярным апротонным растворителем в присутствии тетрахлорида платины, обладающего свойствами сильной кислоты Льюиса, квазифосфониевые соли, стабилизированные в структуре каликсрезорциновой матрицы,

превращаются в более стабильные дифенилфосфиновые и аминоксифиновые группы. Далее реакции каликсрезорцинов, функционализированных различными фосфиновыми фрагментами, проходят по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов атома фосфора с сохранением степени окисления 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.